

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 845**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C08L 71/12 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2018** **PCT/KR2018/007529**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2019** **WO19009594**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2018** **E 18828572 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2023** **EP 3627608**

54 Título: **Electrolito polimérico para batería secundaria y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

06.07.2017 KR 20170086056

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

15.02.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PARK, SOL JI;
AHN, KYOUNG HO;
KIM, YOUNG JEA;
JANG, YONG JIN;
HAN, JOONG JIN y
LEE, CHUL HAENG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 958 845 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrolito polimérico para batería secundaria y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un electrolito polimérico para una batería secundaria y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

10 Antecedentes de la técnica

Existe una demanda creciente de baterías secundarias de alto rendimiento y alta estabilidad a medida que las industrias eléctrica, electrónica, de comunicaciones y de informática se han desarrollado rápidamente. Particularmente, en línea con las tendencias de miniaturización y ligereza de los dispositivos electrónicos (de comunicación), se requieren baterías secundarias de litio de película delgada y miniaturizadas como componentes centrales en este campo.

Las baterías secundarias de litio pueden dividirse en una batería de iones de litio que usa un electrolito líquido y una batería de polímero de litio que usa un electrolito polimérico en función del electrolito usado.

Con respecto a la batería de iones de litio, puede presentar una alta capacidad, pero, puesto que se usa el electrolito líquido que contiene una sal de litio, puede haber el riesgo de lixiviación y explosión y el diseño de la batería puede resultar complicado de preparar por el riesgo.

Con respecto a la batería de polímero de litio, puesto que se usa un electrolito polimérico sólido o un electrolito polimérico en gel que contiene una disolución de electrolito como electrolito, se mejora la estabilidad y, simultáneamente, se obtiene flexibilidad y, por tanto, la batería de polímero de litio puede desarrollarse de diversas formas, por ejemplo, en forma de baterías pequeñas o de película delgada. En particular, en el caso en el que se use el electrolito polimérico en gel, puesto que puede reducirse el número de componentes usados en la preparación de la batería secundaria de litio, también puede esperarse un efecto de ahorro de costes.

Sin embargo, puesto que el electrolito polimérico presenta una conductividad iónica significativamente más baja que el electrolito líquido, el electrolito polimérico puede no ser adecuado para la comercialización.

Por ejemplo, con respecto al poli(óxido de etileno) que se ha usado ampliamente como electrolito polimérico, presenta una excelente capacidad para disociar una sal metálica conductora de iones a pesar del hecho de que está en estado sólido. Es decir, puesto que los cationes de la sal de metal alcalino están estabilizados mientras que los cationes están coordinados con los átomos de oxígeno presentes en el poli(óxido de etileno) para formar un complejo, los cationes pueden estar presentes en un estado iónico estable sin ningún disolvente. Sin embargo, puesto que el poli(óxido de etileno) presenta una estructura semicristalina a temperatura ambiente, esta estructura cristalina interfiere con el movimiento de la sal metálica disociada. Por tanto, existe la desventaja de que las características de energía se degradan, por ejemplo, presenta un bajo valor de conductividad iónica de aproximadamente $1,0 \times 10^{-8}$ S/cm a temperatura ambiente. Por tanto, puede no ser adecuado para la comercialización.

Por tanto, existe la urgente necesidad de desarrollar un material de electrolito polimérico en el que se garanticen procesabilidad y resistencia mecánica y se potencien el efecto de mejora de la conductividad iónica y la conductividad eléctrica y el efecto de seguridad de la batería.

50 Documento de la técnica anterior

Publicación de solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2016-540353

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito polimérico para una batería secundaria que tiene excelente resistencia mecánica y una conductividad eléctrica y una conductividad iónica mejoradas.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que se potencia la seguridad de la batería a alta tensión y alta temperatura al comprender el electrolito polimérico para una batería secundaria.

Solución técnica

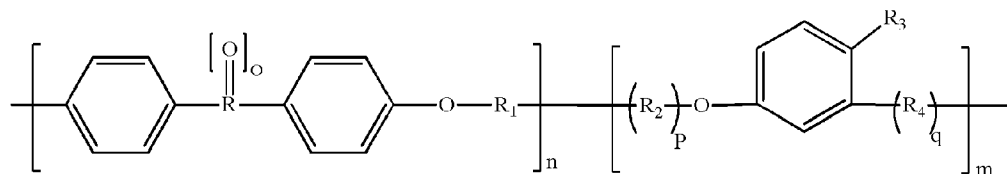
Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito polimérico para una batería secundaria que

comprende:

un polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2; y

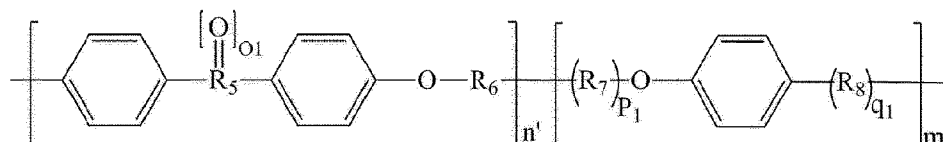
5 un aceptor de electrones que tiene al menos un doble enlace, como dopante:

[Fórmula 1]



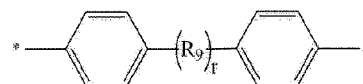
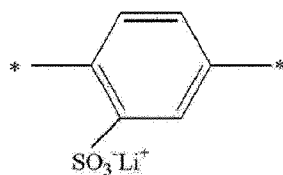
10

[Fórmula 2]



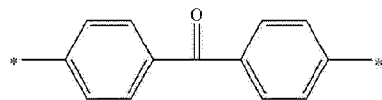
15 en las que R y R₅ son cada uno independientemente carbono (C) o azufre (S),

R₁ y R₆ son cada uno independientemente que R₉ es -C(CF₃)₂-,



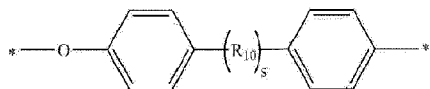
o

, en la



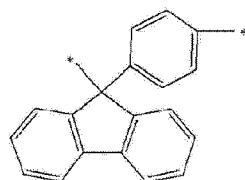
20 R₂ y R₇ son

R₃ es -S(CF₂)₂SO₃⁻Li⁺,



25 R₄ es

, en la que R₁₀ es -C(CF₃)₂-,



R₈ es

o y o₁ son 1 ó 2,

30 p, p₁, q, q₁, r y s son 0 ó 1,

la razón de n:m está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar, y

la razón de n':m' está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar.

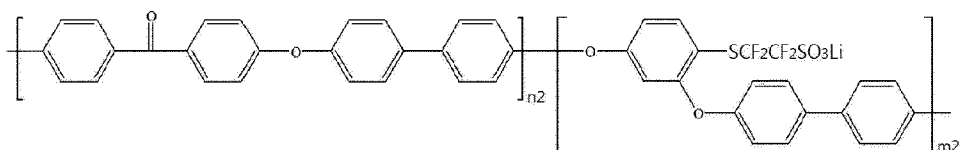
35 En la fórmula 1, la razón de n:m puede estar en el intervalo de 40:60 a 60:40, por ejemplo, 50:50 como razón molar.

Además, en la fórmula 2, la razón de n':m' puede estar en el intervalo de 40:60 a 60:40, por ejemplo, 50:50 como razón molar.

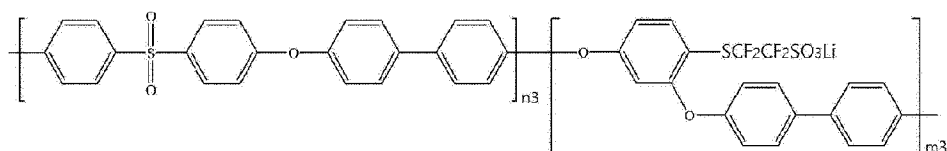
El polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 puede tener un peso molecular promedio en peso (Mw) de 5.000 g/mol a 1.500.000 g/mol, particularmente de 50.000 g/mol a 1.500.000 g/mol y más particularmente de 500.000 g/mol a 1.000.000 g/mol.

Además, el polímero representado por la fórmula 1 puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1a a 1c:

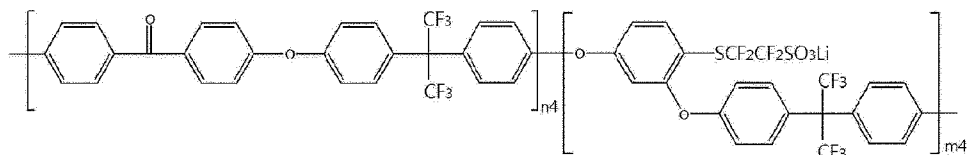
[Fórmula 1a]



[Fórmula 1b]



[Fórmula 1c]



en las que, en las fórmulas 1a a 1c,

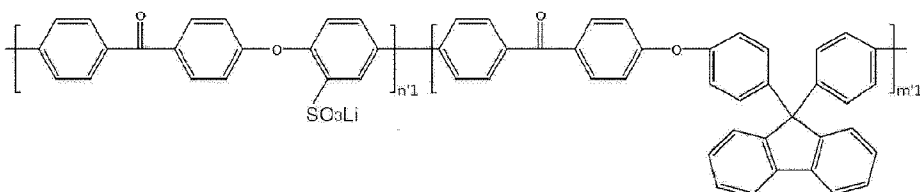
la razón de n2:m2 está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar,

la razón de n3:m3 está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar, y

la razón de n4:m4 está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar.

Además, el polímero representado por la fórmula 2 puede ser un compuesto representado por la fórmula 2a:

[Fórmula 2a]



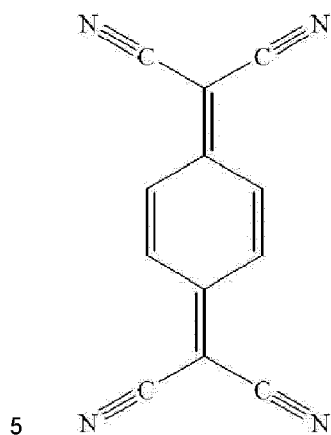
en la que, en la fórmula 2a,

la razón de n':m' está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar.

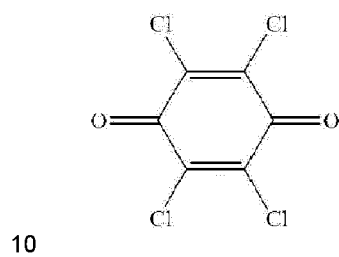
Además, el aceptor de electrones que tiene al menos un doble enlace puede comprender al menos uno

seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas 3 a 7:

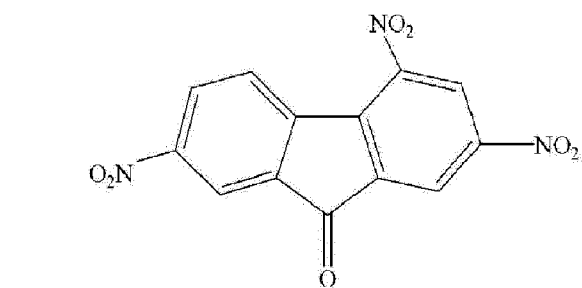
[Fórmula 3]



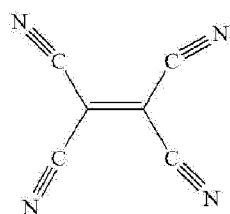
[Fórmula 4]



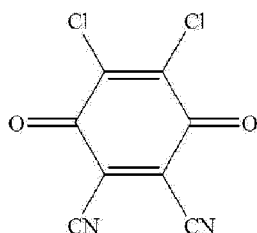
[Fórmula 5]



[Fórmula 6]



[Fórmula 7]



- 5 La molar razón del polímero:el aceptor de electrones está en el intervalo de 1:0,01 a 1:500, particularmente de 1:0,1 a 1:400 y más particularmente de 1:0,1 a 1:200.

El electrolito polimérico para una batería secundaria puede comprender además una sal de litio.

- 10 La sal de litio puede comprender Li^+ como catión, y puede comprender 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^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión.

- 15 La sal de litio puede estar comprendida en una concentración de 0,01 M a 5 M, particularmente de 0,1 M a 5 M y más particularmente de 0,1 M a 3 M en el electrolito polimérico para una batería secundaria.

El electrolito polimérico para una batería secundaria puede ser un electrolito polimérico sólido autónomo.

- 20 Además, el electrolito polimérico puede estar en forma de un electrolito híbrido líquido-polímero sólido que comprende además un líquido iónico.

- 25 El líquido iónico puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en trifluorometanosulfonato de dietilmetilamonio, trifluorometanosulfonato de dimetilpropilamonio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N,N-dietil-N-metil-N-(2-metoxietil)amonio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIN-TFSI), bis(fluorosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-FSI), bis(fluorosulfonil)imida de N-metil-N-propilpirrolidinio (Pyr 13-FSI), bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpirrolidinio (Pyr 14-TFSI), bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpiperidinio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio y trifluorometanosulfonilimida de metilpropilpiperidinio.

- 30 El líquido iónico puede estar comprendido en una cantidad del 0,01 % en peso al 50 % en peso, por ejemplo, del 0,01 % en peso al 20 % en peso basada en el peso total del electrolito polimérico.

- 35 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que comprende:

un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito polimérico formado en al menos una superficie del electrodo positivo y el electrodo negativo, en la que el electrolito polimérico comprende el electrolito polimérico para una batería secundaria de la presente invención.

40 Efectos ventajosos

- En la presente invención, puede proporcionarse un electrolito polimérico para una batería secundaria que tiene una conductividad eléctrica y una conductividad iónica mejoradas así como excelentes propiedades mecánicas, y puede prepararse una batería secundaria de litio, en la que se potencia la seguridad de la batería mediante la estabilidad electroquímica a alta tensión y alta temperatura, usando el electrolito polimérico.

Modo para llevar a cabo la invención

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

- Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como el significado definido en diccionarios habitualmente usados. Se entenderá además que las expresiones o los términos deben interpretarse como que tienen el 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 expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

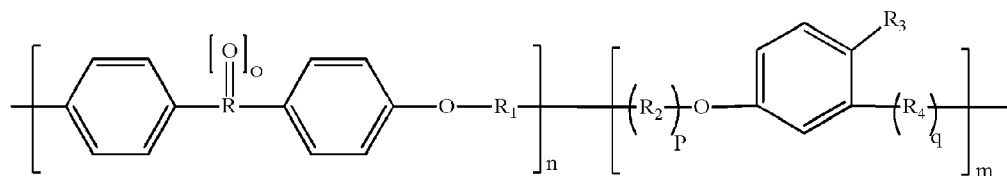
A continuación en el presente documento, se describirán con más detalle un electrolito polimérico para una batería secundaria y una batería secundaria que comprende el mismo.

Específicamente, en una realización de la presente invención, se proporciona un electrolito polimérico para una batería secundaria que comprende:

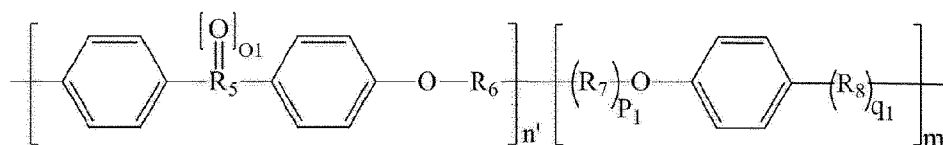
un polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 a continuación; y

un aceptor de electrones que tiene al menos un doble enlace, como dopante.

[Fórmula 1]

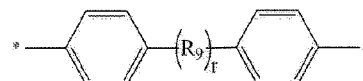
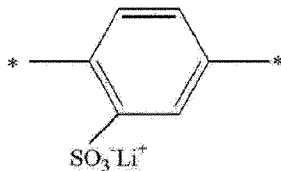


[Fórmula 2]



R y R₅ son cada uno independientemente carbono (C) o azufre (S),

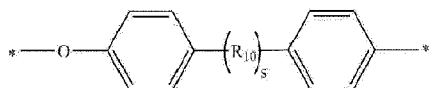
R₁ y R₆ son cada uno independientemente que R₉ es -C(CF₃)₂-,



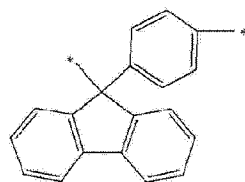
R₂ y R₇ son

R₃ es -S(CF₃)₂SO₃⁻Li⁺,

R₄ es



R₈ es



o y o₁ son 1 ó 2,

p, p₁, q, q₁, r y s son 0 ó 1,

la razón de n:m está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar, y

la razón de $n':m'$ está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar.

En el electrolito polimérico para una batería secundaria de la presente invención, n y m del polímero representado por la fórmula 1 y n' y m' del polímero representado por la fórmula 2 indican el número de repeticiones de las unidades de repetición. En los polímeros representados por la fórmula 1 ó 2, las unidades de repetición tales como n , m , n' y m' pueden estar dispuestas de manera alterna, injertadas o al azar mientras tienen reglas predeterminadas entre sí o no tienen reglas.

Específicamente, en la fórmula 1, la razón de $n:m$ puede estar en el intervalo de 40:60 a 60:40, por ejemplo, 50:50 como razón molar. Además, en la fórmula 2, la razón de $n':m'$ puede estar en el intervalo de 40:60 a 60:40, por ejemplo, 50:50 como razón molar.

En este caso, en los polímeros representados por la fórmula 1 o la fórmula 2, R_1 , R_6 , R_4 y R_8 no pueden comprender un grupo éter. Por ejemplo, en un caso en el que R_1 , R_6 , R_4 y R_8 comprenden un grupo éter, se forma una estructura de unión de poli(éter éter cetona) (PEEK), en la que, puesto que la escisión de los restos $-O-$ y $-CO-$ puede producirse en esta estructura (RSC Advances, 2012, 2, 4079-4091), existe una limitación en que sus estabilidades electroquímica y térmica son más bajas que las del polímero de la presente invención. Por tanto, suponiendo que tienen el peso molecular promedio en peso idéntico o prácticamente similar, en un caso en el que esté comprendido adicionalmente un grupo éter en las estructuras de R_1 , R_6 , R_4 y R_8 en el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2, puede aparecer una tensión de inicio de la oxidación a una menor tensión de menos de 6 V en comparación con el polímero de la presente invención que no comprende ningún grupo éter. Además, puesto que la movilidad de los iones de litio se reduce relativamente debido a una interacción con muchos átomos de oxígeno adicionalmente comprendidos en la estructura del polímero, la conductividad iónica puede deteriorarse ligeramente en comparación con la del polímero de la presente invención.

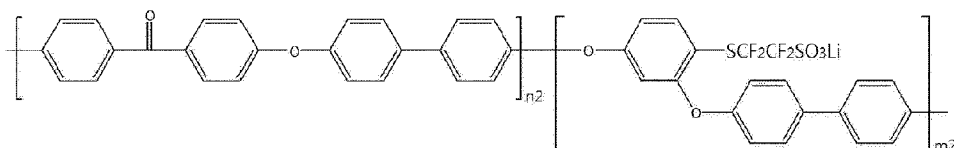
El polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 puede tener un peso molecular promedio en peso (M_w) de 5.000 g/mol a 1.500.000 g/mol, particularmente de 50.000 g/mol a 1.500.000 g/mol y más particularmente de 500.000 g/mol a 1.000.000 g/mol.

Cuando el peso molecular promedio en peso del polímero está dentro del intervalo anterior, puede prepararse un electrolito polimérico que tiene propiedades mecánicas, procesabilidad (conformabilidad) y seguridad de la batería mejoradas. Específicamente, en un caso en el que el peso molecular promedio en peso (M_w) está en el intervalo de 5.000 g/mol a 1.500.000 g/mol, pueden garantizarse la procesabilidad (conformabilidad) y el efecto de seguridad de la batería, así como las propiedades mecánicas, del electrolito polimérico.

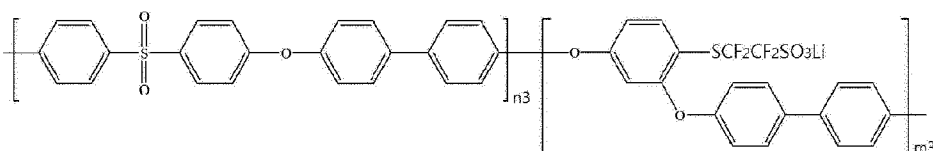
El peso molecular promedio en peso puede medirse usando cromatografía de permeación en gel (CPG). Por ejemplo, se prepara una muestra que tiene una concentración predeterminada, y luego se estabiliza el dispositivo Alliance 4, un sistema de medición de CPG. Cuando el sistema se estabiliza, se inyectan una muestra patrón y la muestra en el sistema para obtener un cromatograma, y luego se calcula un peso molecular usando un método analítico (sistema: Alliance 4, columna: Ultrahydrogel linear $\times$ 2, eluyente: NaNO_3 0,1 M (tampón fosfato pH 7,0, velocidad de flujo: 0,1 ml/min, temp: 40 °C, inyección: 100 μ l)).

El polímero representado por la fórmula 1 puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las siguientes fórmulas 1a a 1c.

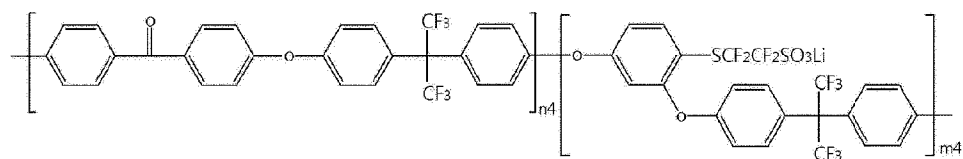
[Fórmula 1a]



[Fórmula 1b]



[Fórmula 1c]



5 En las fórmulas 1a a 1c,

la razón de $n_2:m_2$ está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar,

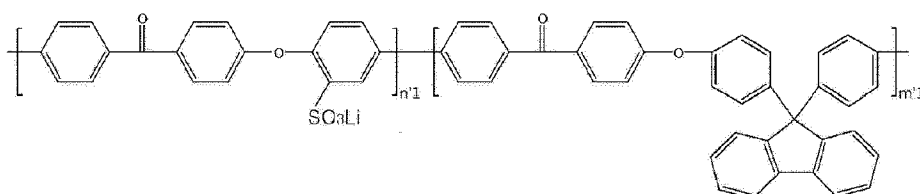
la razón de $n_3:m_3$ está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar, y

10

la razón de $n_4:m_4$ está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar.

El polímero representado por la fórmula 2 puede ser un compuesto representado por la siguiente fórmula 2a.

15 [Fórmula 2a]



20 En la fórmula 2a,

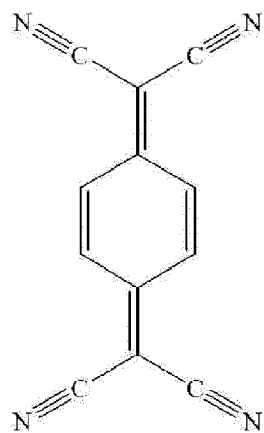
20

la razón de $n':m'$ está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar.

Además, en el electrolito polimérico para una batería secundaria según una realización de la presente invención, el aceptor de electrones que tiene al menos un doble enlace es un dopante capaz de formar una región polar de alta densidad en el polímero para el transporte y el movimiento de los iones de litio, en el que el aceptor de electrones puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas 3 a 7 a continuación.

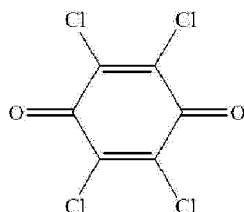
25

[Fórmula 3]

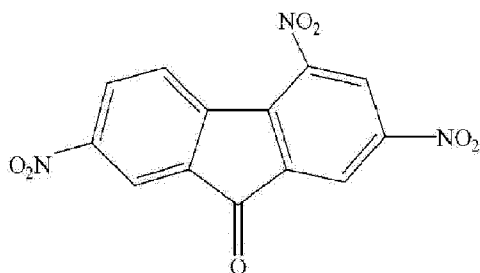


30

[Fórmula 4]

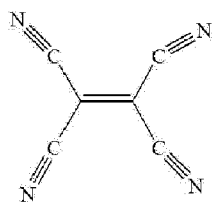


5 [Fórmula 5]

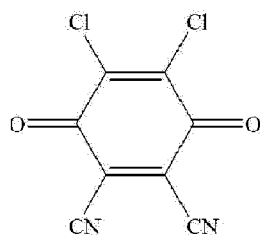


[Fórmula 6]

10



[Fórmula 7]



15

La molar razón del polímero:el aceptor de electrones está en el intervalo de 1:0,01 a 1:500, particularmente de 1:0,1 a 1:400 y más particularmente de 1:0,1 a 1:200.

20 En un caso en el que el aceptor de electrones está comprendido dentro del intervalo anterior, puede prepararse una batería secundaria que tiene un rendimiento global más mejorado. Específicamente, en un caso en el que la razón molar del aceptor de electrones que tiene al menos un doble enlace con respecto a 1 mol del polímero es de 0,01 o más, no sólo puede mejorarse la solubilidad de un disolvente, sino que también puede cambiarse el punto de fusión del polímero de modo que el moldeo sea posible a una temperatura más baja y, por tanto, pueden mejorarse la procesabilidad y la conductividad electrónica. Además, en un caso en el que la razón molar del aceptor de electrones que tiene al menos un doble enlace con respecto a 1 mol del polímero es de 500 o menos, puede impedirse una reacción secundaria entre el aceptor de electrones y el polímero y, por consiguiente, pueden garantizarse las propiedades mecánicas.

30 Con respecto a un electrolito polimérico típico hasta la fecha, resulta desventajoso porque presenta una baja conductividad iónica porque la velocidad de movimiento de los iones de litio es baja debido a la alta resistencia en la batería en comparación con una disolución de electrolito líquido.

35 En cambio, puesto que el electrolito polimérico de la presente invención comprende el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2, como polímero conjugado que contiene tanto una fuente de iones de litio (Li⁺) como un

grupo sulfonato en un sustituyente, el electrolito polimérico de la presente invención puede impedir una reacción secundaria de los iones de litio (Li^+) y la descomposición de la sal debido a una fase estacionaria aniónica y puede proporcionar simultáneamente iones de litio libres (Li^+ libres) y, por tanto, puede mejorarse el efecto de movimiento de los iones de litio. Por tanto, puesto que se mejoran la conductividad iónica y la conductividad eléctrica incluso si no se usa ninguna sal de electrolito como componente esencial, puede ser posible el funcionamiento de la batería en forma de una batería de iones totalmente sólida.

Además, puesto que el electrolito polimérico de la presente invención comprende el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 que comprende la estructura de poli(éter éter cetona), puede tener propiedades termoplásticas semicristalinas y pueden lograrse propiedades mecánicas y una estabilidad térmica mejores.

Además, puesto que el electrolito polimérico de la presente invención también puede comprender el aceptor de electrones capaz de aceptar electrones del polímero como dopante, el polímero se carga con el dopante y, por tanto, pueden mejorarse adicionalmente la conductividad electrónica y la conductividad iónica del electrolito polimérico de la presente invención.

Además, con el fin de mejorar adicionalmente el efecto de las características de transferencia de cationes de litio, el electrolito polimérico de la presente invención puede comprender además una sal de litio.

La sal de litio puede comprender Li^+ como catión, y puede comprender 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^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_6\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión. La sal de litio puede usarse sola o puede usarse en una mezcla de dos o más de las mismas, si es necesario. La sal de litio puede cambiarse de manera apropiada en un intervalo normalmente utilizable, pero puede estar comprendida en una concentración de 0,01 M a 5 M, particularmente de 0,1 M a 5 M y más particularmente de 0,1 M a 3 M en el electrolito polimérico con el fin de obtener un efecto óptimo de formación de película de protección frente a la corrosión sobre la superficie de un electrodo.

El electrolito polimérico de la presente invención puede formarse en forma de un electrolito polimérico sólido autónomo que está compuesto únicamente por el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 y el aceptor de electrones, o se forma mezclado el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2, el aceptor de electrones y la sal de litio.

El electrolito polimérico sólido puede tener una conductividad iónica de 10^{-9} S/cm a 10^{-5} S/cm.

La conductividad iónica puede medirse mediante un método de impedancia de CA. La conductividad iónica se midió en un intervalo de frecuencia de 0,01 Hz a 1 MHz usando un instrumento de medición VMP3 y un dispositivo 4294A.

Además, puesto que el electrolito polimérico de la presente invención comprende un líquido iónico en una matriz polimérica compuesta por el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2, puede formar un electrolito híbrido líquido-polímero sólido en el que se usan juntos el líquido iónico y la matriz polimérica, que está compuesta por el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2, el aceptor de electrones y selectivamente la sal de litio.

En un caso en el que el electrolito polimérico de la presente invención comprende el líquido iónico, puesto que puede formarse adicionalmente una capa que tiene alta conductividad iónica en una superficie del electrolito polimérico después del secado para hacer que el movimiento de los iones de litio (flujo de Li^+) sea uniforme, el líquido iónico puede permitir un fenómeno en el que los iones Li^+ se depositan sobre o se quitan de la superficie de un electrodo negativo para que sea uniforme y, por tanto, el líquido iónico puede suprimir la formación de dendritas de litio.

Como ejemplo típico, el líquido iónico puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en trifluorometanosulfonato de dietilmetilamonio, trifluorometanosulfonato de dimetilpropilamonio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N,N-dietil-N-metil-N-(2-metoxietil)amonio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIN-TFSI), bis(fluorosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-FSI), bis(fluorosulfonil)imida de N-metil-N-propilpirrolidinio (Pyr 13-FSI), bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpirrolidinio (Pyr 14-TFSI), bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpiperidinio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio y trifluorometanosulfonilimida de metilpropilpiperidinio.

El líquido iónico puede estar comprendido en una cantidad del 50 % en peso o menos, particularmente del 0,01 % en peso al 50 % en peso y más particularmente del 0,01 % en peso al 20 % en peso basada en el peso total del electrolito polimérico.

En un caso en el que la cantidad del líquido iónico es del 50 % en peso o menos, puede impedirse una reducción en el movimiento de los iones de litio debido a un aumento en la viscosidad y puede mejorarse la formación de las dendritas de litio sobre la superficie del electrodo negativo de litio.

El líquido iónico puede comprender además un compuesto de sal, si es necesario.

El electrolito híbrido líquido-polímero sólido puede tener una conductividad iónica de 10^{-6} S/cm a 10^{-4} S/cm.

La conductividad iónica puede medirse mediante un método de impedancia de CA. La conductividad iónica se midió en un intervalo de frecuencia de 0,01 Hz a 1 MHz usando un instrumento de medición VMP3 y un dispositivo 4294A.

El electrolito sólido o electrolito híbrido líquido-polímero sólido de la presente invención puede formarse mediante un método de colada en disolución convencional conocido en la técnica.

Específicamente, después de que el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 de la presente invención, el aceptor de electrones y, si es necesario, la sal de litio se añadan a un disolvente orgánico y se agiten, con la mezcla se recubre directamente una superficie del electrodo o se recubre por flujo (cuela) un material base de soporte, tal como un sustrato de vidrio, poli(tereftalato de etileno) (PET), Teflon o una película de propileno-etileno fluorado (FEP), para formar una capa de recubrimiento y se seca (eliminación del disolvente orgánico) y, por tanto, puede prepararse el electrolito polimérico sólido autónomo en forma de una película en la que el aceptor de electrones y la sal de litio están distribuidos uniformemente en una red polimérica compuesta por el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2.

Además, después de que el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 de la presente invención, el aceptor de electrones y, si es necesario, la sal de litio se añadan a un disolvente orgánico y se agiten, con la mezcla se recubre directamente el electrodo o se recubre un material base de soporte mediante el método de colada en disolución descrito anteriormente y luego se seca para preparar un electrolito polimérico sólido en forma de una película y, posteriormente, puede formarse un electrolito híbrido líquido-polímero sólido que tiene seguridad de la batería mejorada inyectando adicionalmente un líquido iónico, que no disuelve la película de electrolito polimérico sólido seca, en una carcasa de batería.

En este caso, puede usarse un disolvente orgánico volátil que tiene un bajo punto de ebullición o un disolvente orgánico no volátil usado en un electrolito no acuoso como disolvente orgánico que se usa para disolver el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 y el aceptor de electrones y, como ejemplo típico, el disolvente orgánico puede comprender un único material seleccionado del grupo que consiste en N,N'-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), acetonitrilo (AN), carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de butileno (BC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de fluoroetileno (FEC), γ -butirolactona (GBL), 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano (DOL), 1,4-dioxano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de etilo (EA), propionato de etilo (EP), acetato de metilo (MA), propionato de metilo (MP), dimetoxietano (DME), triéster fosfato, dietil éter, trimetoximetano, triglima, tetraglima (TEGDME), sulfolano, metilsulfolano y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, propionato de etilo, propionato de metilo, o una mezcla de dos o más de los mismos.

Específicamente, es deseable que el disolvente orgánico comprenda un disolvente orgánico de bajo punto de ebullición, tal como acetonitrilo, o un disolvente orgánico muy volátil, tal como N-metil-2-pirrolidona, de modo que el disolvente orgánico se elimine fácilmente. Además, en un caso en el que el electrolito polimérico de la presente invención se prepara en forma de un electrolito híbrido líquido-polímero sólido, también puede usarse un disolvente orgánico no volátil, tal como tetraglima, de modo que el disolvente orgánico hinche bien el electrolito polimérico para poder mantener la forma del electrolito híbrido líquido-polímero sólido.

La cantidad del disolvente orgánico usado no está particularmente limitada siempre que el disolvente orgánico se use en una cantidad de manera que el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 y el aceptor de electrones se recubran fácilmente, pero el disolvente orgánico puede usarse en una cantidad de aproximadamente 100 partes en peso a aproximadamente 10.000 partes en peso, por ejemplo de 1.000 partes en peso a 5.000 partes en peso basada en 100 partes en peso del polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2, de manera que pueda garantizarse la uniformidad de la película durante el moldeo del electrolito polimérico y, simultáneamente, puedan garantizarse suficientemente los efectos de las propiedades mecánicas, el grosor de película delgada y la conductividad iónica.

En un caso en el que la cantidad del disolvente orgánico usado es mayor de 10.000 partes en peso, no sólo resulta difícil eliminar el disolvente orgánico, sino que también resulta difícil garantizar suficientemente los efectos de las propiedades mecánicas, el grosor de película delgada y la conductividad iónica del electrolito polimérico debido al disolvente orgánico residual. Además, en un caso en el que la cantidad del disolvente orgánico usado es menor de 100 partes en peso, puesto que resulta difícil recubrir uniformemente el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2, puede reducirse la uniformidad de la película durante el moldeo del electrolito polimérico.

Además, en una realización de la presente invención,

se proporciona una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito polimérico formado en al menos una superficie del electrodo positivo y el electrodo negativo,

en la que el electrolito polimérico comprende el electrolito polimérico de la presente invención.

El electrolito polimérico puede comprender un electrolito polimérico sólido autónomo o un electrolito híbrido líquido-polímero sólido.

La batería secundaria de litio de la presente invención puede comprender además un separador, si es necesario.

En la batería secundaria según una realización de la presente invención, el electrolito polimérico puede disponerse en al menos una superficie del electrodo positivo y el electrodo negativo o en al menos una superficie del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador.

Tal como se describió anteriormente, (1) el electrolito polimérico se prepara en forma de una película que comprende el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 y el aceptor de electrones y luego se dispone (introduce) en al menos una superficie del electrodo negativo, el electrodo positivo y el separador preparados, o (2) después de disolver el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 y el aceptor de electrones en un disolvente orgánico que va a prepararse como disolución de recubrimiento, el electrolito polimérico puede introducirse recubriendo directamente al menos una superficie del electrodo negativo, el electrodo positivo y el separador preparados con la disolución de recubrimiento y luego secando la superficie recubierta.

El grosor del electrolito polimérico en forma de una película puede estar en el intervalo de aproximadamente $0,5\ \mu\text{m}$ a aproximadamente $300\ \mu\text{m}$ teniendo en cuenta la conductividad iónica. En un caso en el que el grosor de la película de electrolito es de $0,5\ \mu\text{m}$ o más, puede garantizarse la resistencia de la película, y en un caso en el que el grosor es de $300\ \mu\text{m}$ o menos, puesto que un protón (H^+), como transportador de iones, puede pasar fácilmente a través de la película, se impide un aumento en el volumen para cada apilamiento de batería secundaria y, por tanto, puede prepararse una batería secundaria de alto rendimiento.

El electrodo positivo y el electrodo negativo que constituyen la batería secundaria de litio de la presente invención pueden prepararse mediante un método convencional y usarse.

En primer lugar, el electrodo positivo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo positivo en un colector de electrodo positivo. La capa de mezcla de material de electrodo positivo puede formarse recubriendo el colector de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo que comprende un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente, y luego secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto.

El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable tratado en su superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar reversiblemente litio, en el que el material activo de electrodo positivo puede comprender específicamente un óxido de metal compuesto-litio que comprende litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Específicamente, el óxido de metal compuesto-litio puede comprender óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (donde $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (donde $0 < Z < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y1 < 1$), óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z1 < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$ y $p+q+r=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (donde $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$ y $p1+q1+r2=2$), etc.) u óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en aluminio (Al), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), tántalo (Ta), magnesio (Mg) y molibdeno (Mo), y $p2$, $q2$, $r3$ y $s2$ son fracciones atómicas de cada elemento independiente, donde $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$ y $p2+q2+r3+s2=1$), etc.), y puede estar comprendido uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

Entre estos materiales, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y la estabilidad de la batería, el óxido de metal compuesto-litio puede comprender LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$ o $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$), u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, etc.).

El material activo de electrodo positivo puede estar comprendido en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de material activo de electrodo positivo.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el material activo y el agente conductor y en la unión con el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de material activo de electrodo positivo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros, y similares.

El agente conductor se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de material activo de electrodo positivo.

Puede usarse cualquier agente conductor sin particular limitación siempre que tenga una conductividad adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse un material conductor tal como: grafito; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo metálico tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno. Los ejemplos específicos de un agente conductor comercial pueden comprender productos a base de negro de acetileno (Chevron Chemical Company, negro Denka (Denka Singapore Private Limited) o Gulf Oil Company), negro de Ketjen, productos a base de carbonato de etileno (EC) (Arnak Company), Vulcan XC-72 (Cabot Company) y Super P (Timcal Graphite & Carbon).

El disolvente puede comprender un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad de manera que se obtiene una viscosidad deseable cuando están comprendidos el material activo de electrodo positivo así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede estar comprendido de modo que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión que comprende el material activo de electrodo positivo así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor está en el intervalo del 10 % en peso al 70 % en peso, por ejemplo, del 20 % en peso al 60 % en peso.

Además, el electrodo negativo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo negativo en un colector de electrodo negativo. La capa de mezcla de material de electrodo negativo puede formarse recubriendo el colector de electrodo negativo con una suspensión de material activo de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente, y luego secando y laminando el colector de electrodo negativo recubierto.

El colector de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable tratado en su superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, de manera similar al colector de electrodo positivo, el colector de electrodo negativo puede tener una rugosidad de superficie fina para mejorar la fuerza de unión con el material activo de electrodo negativo. El colector de electrodo negativo puede usarse en diversas formas, tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

Además, el material activo de electrodo negativo puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metal de litio, un material de carbono capaz de intercalar/desintercalar reversiblemente iones de litio, metales o aleaciones de litio y estos metales, un óxido compuesto metálico, un material que puede estar dopado y no dopado con litio, y un óxido de metal de transición.

Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar reversiblemente iones de litio, puede usarse cualquier material de carbono sin particular limitación siempre que sea un material activo de electrodo negativo a base de carbono generalmente usado en una batería secundaria de iones de litio y, como ejemplo típico, puede usarse carbono cristalino, carbono amorfo o ambos. Ejemplos del carbono cristalino pueden ser grafito tal como grafito artificial o grafito natural irregular, plano, escamoso, esférico o fibroso, y ejemplos del carbono amorfo pueden ser carbono blando (carbono sinterizado a baja temperatura) o carbono duro, carburo de brea de mesofase y coques cocidos.

Como metales o aleaciones de litio y estos metales, pueden usarse metales seleccionados del grupo que consiste en cobre (Cu), níquel (Ni), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), silicio (Si), antimonio (Sb), plomo (Pb), indio (In), zinc (Zn), bario (Ba), radio (Ra), germanio (Ge), aluminio (Al) y estaño (Sn), o aleaciones de litio y estos metales.

Como óxido compuesto metálico puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) y $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_2$ (Me: manganeso (Mn), hierro (Fe), Pb o Ge; Me': Al, boro (B), fósforo (P), Si, elementos de los grupos I, II y III de la

tabla periódica, o halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$).

El material, que puede estar dopado y no dopado con litio, puede comprender Si, SiO_x ($0 < x < 2$), una aleación de Si-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras y una combinación de los mismos, y no es Si), Sn, SnO_2 y Sn-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras y una combinación de los mismos, y no es Sn), y puede usarse una mezcla de SiO_2 y al menos uno de los mismos. El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, radio (Ra), escandio (Sc), itrio (Y), titanio (Ti), zirconio (Zr), hafnio (Hf), vanadio (V), niobio (Nb), tántalo (Ta), dubidio (Db), cromo (Cr), molibdeno (Mo), tungsteno (W), seaborgio (Sg), Tc (tecnecio), renio (Re), Bh (borio), Fe, Pb, rutenio (Ru), osmio (Os), hassio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), Cu, plata (Ag), oro (Au), Zn, cadmio (Cd), B, Al, galio (Ga), Sn, indio (In), Ti, Ge, P, arsénico (As), Sb, bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), Po (polonio) y una combinación de los mismos.

El óxido de metal de transición puede comprender óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), óxido de vanadio y óxido de litio-vanadio.

El material activo de electrodo negativo puede estar comprendido en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de material activo de electrodo negativo.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el agente conductor, el material activo y el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de material activo de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado y diversos copolímeros de los mismos.

El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, en el que el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de material activo de electrodo negativo. Puede usarse cualquier agente conductor sin particular limitación siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse un material conductor tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono y fibras metálicas; polvo metálico tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

El disolvente puede comprender agua o un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) y alcohol, y puede usarse en una cantidad de manera que se obtiene una viscosidad deseable cuando están comprendidos el material activo de electrodo negativo así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede estar comprendido en una cantidad de manera que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión que comprende el material activo de electrodo negativo así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor está en el intervalo del 50 % en peso al 95 % en peso, por ejemplo, del 70 % en peso al 90 % en peso.

Además, el separador desempeña un papel en el bloqueo de un cortocircuito interno entre ambos electrodos y en la impregnación del electrolito, en el que, después de mezclar una resina polimérica, una carga y un disolvente para preparar una composición de separador, con la composición de separador se recubre directamente el electrodo y se seca para formar una película de separador, o, después de colar la composición de separador sobre un soporte y secarse, puede prepararse el separador laminando una película de separador desprendida del soporte sobre el electrodo.

Una película de polímero porosa normalmente usada, por ejemplo, una película de polímero porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, puede usarse sola o en una laminación con la misma como separador. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión, pero la presente invención no se limita a los mismos.

En este caso, el separador poroso puede tener generalmente un diámetro de poro de $0,01 \mu\text{m}$ a $50 \mu\text{m}$ y una porosidad del 5% al 95%. Además, el separador poroso puede tener generalmente un grosor de $5 \mu\text{m}$ a $300 \mu\text{m}$.

La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero la batería

secundaria de litio puede tener diversas formas, tales como una forma cilíndrica, una forma prismática, una forma de bolsa o una forma de botón, en función del propósito. La batería secundaria de litio según la realización de la presente invención puede ser una batería secundaria de tipo bolsa.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle según los ejemplos. Sin embargo, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones de ejemplo se proporcionan de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa y transmita completamente el alcance de la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplos

Ejemplo 1.

(Preparación de electrodo)

Se preparó una mezcla de material de electrodo positivo añadiendo el 92 % en peso de un compuesto de LiCoO_2 de clase 4,2 V como material activo de electrodo positivo, el 4 % en peso de negro de carbono como agente conductor y el 2 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como componente aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente.

Se recubrió una superficie de una película delgada de aluminio (Al) de 20 μm de grosor con la mezcla de material de electrodo positivo hasta un grosor de 10 μm y luego se secó para preparar una placa de electrodo positivo.

Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) con metal de litio y luego se laminó para preparar una placa de electrodo negativo de 20 μm de grosor.

(Preparación de electrolito polimérico)

Se mezclaron 100 g del polímero de fórmula 2a (peso molecular promedio en peso (M_w)=660.000, $n^1:m^1=50:50$) y el aceptor de electrones de fórmula 3 en la razón molar de 1:0,2, se añadieron a 500 g de NMP y luego se agitaron para preparar una disolución mixta. Se recubrió al menos una superficie de la placa de electrodo positivo con la disolución mixta y se secó para preparar un electrolito polimérico sólido que tenía un grosor de 50 μm (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó un conjunto de electrodos disponiendo un separador a base de poliolefina (grosor: 20 μm) entre el electrodo negativo y el electrodo positivo preparados que comprendía el electrolito polimérico, y se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa y se inyectó en la misma una disolución de electrolito líquido, que comprendía LiPF_6 1 M disuelto en un disolvente en el que se mezclaron EC y DEC en una razón del 5:5 % en volumen, para preparar una batería secundaria de clase 4,2 V (celda completa).

Ejemplo 2.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque, en lugar del polímero representado por la fórmula 2a, se añadieron el polímero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (M_w) 743.000, $n_2:m_2=50:50$) y el aceptor de electrones de fórmula 4 en la razón molar de 1:0,2 en el ejemplo 1.

Ejemplo 3.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque, en lugar del polímero representado por la fórmula 2a, se añadieron el polímero representado por la fórmula 1b (peso molecular promedio en peso (M_w) 936.000, $n_3:m_3=50:50$) y el aceptor de electrones de fórmula 5 en la razón molar de 1:0,2 en el ejemplo 1.

Ejemplo 4.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque, en lugar del polímero representado por la fórmula 2a, se añadieron el polímero representado por la fórmula 1c (peso molecular promedio en peso (M_w) 1.300.000, $n_4:m_4=50:50$) y el aceptor de electrones de fórmula 6 en la razón molar de 1:0,2 en el ejemplo 1.

Ejemplo 5.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque, en lugar del aceptor de electrones de fórmula 3, se usó el aceptor de electrones de fórmula 7 y estaba comprendido adicionalmente LiPF_6 1 M como sal de litio en el ejemplo 1.

Ejemplo 6.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque, en lugar del aceptor de electrones de fórmula 4, se añadió el aceptor de electrones de fórmula 7 en la razón molar del polímero:el aceptor de electrones de 1:0,1 y estaba comprendido adicionalmente LiPF_6 1 M como sal de litio en el ejemplo 2.

Ejemplo 7.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se añadieron el polímero y el aceptor de electrones en la razón molar de 1:0,1 y estaba comprendido adicionalmente LiPF_6 1 M como sal de litio en el ejemplo 3.

Ejemplo 8.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque se añadieron el polímero y el aceptor de electrones en la razón molar de 1:0,1 y estaba comprendido adicionalmente LiPF_6 1 M como sal de litio en el ejemplo 4.

Ejemplo 9.

Se preparó un electrolito polimérico de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto porque se añadieron el polímero y el aceptor de electrones en la razón molar de 1:0,1. Posteriormente, durante la preparación de la batería secundaria, se añadieron adicionalmente 10 g de un líquido iónico (EMIM-TFSI) por 90 g del electrolito polimérico preparado para preparar un electrolito polimérico de la presente invención y una batería secundaria que comprende el mismo.

Ejemplo 10.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto porque, después de preparar el electrolito polimérico, se añadieron adicionalmente 10 g de un líquido iónico (EMIM-TFSI) por 90 g del electrolito polimérico durante la preparación de la batería secundaria.

Ejemplo 11.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron el polímero y el aceptor de electrones en la razón molar de 1:400 durante la preparación del electrolito polimérico en el ejemplo 1.

Ejemplo 12.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se añadieron el polímero y el aceptor de electrones en la razón molar de 1:400 durante la preparación del electrolito polimérico en el ejemplo 2.

Ejemplo 13.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron el polímero de fórmula 2a (peso molecular promedio en peso (M_w)=2.100.000, $n^{\circ}1:m^{\circ}1=50:50$) y el aceptor de electrones de fórmula 7 en la razón molar de 1:0,001 durante la preparación del electrolito polimérico en el ejemplo 1.

Ejemplo 14.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque se añadieron el polímero de fórmula 1c (peso molecular promedio en peso (M_w)=2.440.000, $n^{\circ}1:m^{\circ}1=50:50$) y el aceptor de electrones de fórmula 7 en la razón molar de 1:0,001 durante la preparación del electrolito polimérico en el ejemplo 1.

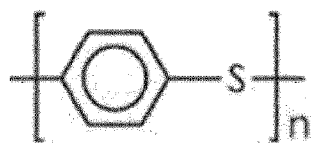
Ejemplo comparativo 1.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no estaba comprendido el aceptor de electrones, sino que sólo estaba comprendida una sal de litio en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque, en lugar del polímero representado por la fórmula 1c, se usó un electrolito polimérico que se componía de un compuesto representado por la siguiente fórmula 8 en el ejemplo 4.

[Fórmula 8]



en la que n es un número entero de 5.556.

Ejemplo comparativo 3.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2, excepto porque no estaba comprendido el aceptor de electrones, sino que estaba comprendida una sal de litio (LiPF_6) 1 M en el ejemplo comparativo 2.

Ejemplo comparativo 4.

Se prepararon un electrolito polimérico y una batería secundaria que comprende el mismo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque se añadieron adicionalmente 10 g de un líquido iónico (EMIM-TFSI) por 90 g del electrolito polimérico durante la preparación de la batería secundaria en el ejemplo comparativo 1.

[Tabla 1]

	Electrolito polimérico						Líquido iónico	
	Polímero		Aceptor de electrones	Razón molar de polímero:aceptor de electrones	Sal de litio			
	Fórmula	Peso molecular	Fórmula		Tipo	Concentración (M)	Tipo	Contenido (%)
Ejemplo 1	2a	660.000	3	1:0,2	-	-	-	-
Ejemplo 2	1a	743.000	4	1:0,2	-	-	-	-
Ejemplo 3	1b	936.000	5	1:0,2	-	-	-	-
Ejemplo 4	1c	1.300.000	6	1:0,2	-	-	-	-
Ejemplo 5	2a	660.000	7	1:0,2	LiPF ₆	1	-	-
Ejemplo 6	1a	743.000	7	1:0,1	LiPF ₆	1	-	-
Ejemplo 7	1b	936.000	5	1:0,1	LiPF ₆	1	-	-
Ejemplo 8	1c	1.300.000	6	1:0,1	LiPF ₆	1	-	-
Ejemplo 9	2a	660.000	7	1:0,1	LiPF ₆	1	EMIM-TFSI	10
Ejemplo 10	1b	936.000	5	1:0,1	LiPF ₆	1	EMIM-TFSI	10
Ejemplo 11	2a	660.000	3	1:400	-	-	-	-
Ejemplo 12	1a	743.000	4	1:400	-	-	-	-

Ejemplo 13	2a	2.100.000	7	1:0,001	-	-	-	-
Ejemplo 14	1c	2.440.000	7	1:0,001	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 1	2a	660.000	-	-	LiPF ₆	1	-	-
Ejemplo comparativo 2	8	600.000	6	1:0,2	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 3	8	600.000	-	-	LiPF ₆	1	-	-
Ejemplo comparativo 4	2a	660.000	-	-	LiPF ₆	1	EMIM-TFSI	10

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1. Medición de la conductividad iónica

Cada uno de los electrolitos poliméricos preparados en los ejemplos 1 a 12 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se recubrió con un electrodo circular de oro (Au) que tenía un diámetro de 1 mm usando un método de pulverización catódica, y luego se midió la conductividad iónica mediante un método de impedancia CA en función de la temperatura. La conductividad iónica se midió en un intervalo de frecuencia de 0,01 Hz a 1 MHz usando un instrumento de medición VMP3 y un dispositivo 4294A. Los resultados de medición se presentan en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Conductividad iónica (S/cm)
Ejemplo 1	$2,2 \times 10^{-6}$
Ejemplo 2	$1,5 \times 10^{-6}$
Ejemplo 3	$2,1 \times 10^{-6}$
Ejemplo 4	$1,8 \times 10^{-6}$
Ejemplo 5	$6,3 \times 10^{-6}$
Ejemplo 6	$4,3 \times 10^{-6}$
Ejemplo 7	$5,9 \times 10^{-6}$
Ejemplo 8	$5,0 \times 10^{-6}$
Ejemplo 9	$3,1 \times 10^{-5}$
Ejemplo 10	$2,3 \times 10^{-5}$
Ejemplo 11	$3,6 \times 10^{-6}$
Ejemplo 12	$2,6 \times 10^{-6}$
Ejemplo 13	$6,3 \times 10^{-7}$
Ejemplo 14	$5,4 \times 10^{-7}$
Ejemplo comparativo 1	$7,8 \times 10^{-9}$
Ejemplo comparativo 2	$2,0 \times 10^{-9}$
Ejemplo comparativo 3	$1,4 \times 10^{-9}$
Ejemplo comparativo 4	$2,4 \times 10^{-6}$

Tal como se ilustra en la tabla 2, con respecto a los electrolitos poliméricos de los ejemplos 1 a 8, 11 y 12 que comprendían el polímero y el aceptor de electrones de la presente invención, puede entenderse que las conductividades iónicas fueron excelentes en su mayoría a aproximadamente $1,5 \times 10^{-6}$ o más.

En cambio, la conductividad iónica del electrolito polimérico del ejemplo comparativo 1, que no comprendía el aceptor de electrones, fue de $7,8 \times 10^{-9}$ y las conductividades iónicas de los electrolitos poliméricos de los ejemplos comparativos 2 y 3, que no comprendían el polímero representado por la fórmula 1 ó 2 de la presente invención, fueron de $2,0 \times 10^{-9}$ y $1,4 \times 10^{-9}$, respectivamente, en los que puede entenderse que las conductividades iónicas fueron más bajas que las de los electrolitos poliméricos de los ejemplos 1 a 8.

Las conductividades iónicas de los electrolitos poliméricos de los ejemplos 13 y 14, que comprendían el polímero que tiene un alto peso molecular promedio en peso y una cantidad relativamente pequeña del aceptor de electrones, fueron de $6,3 \times 10^{-7}$ y $5,4 \times 10^{-7}$, respectivamente, en los que puede confirmarse que se mejoraron las conductividades iónicas en comparación con la del electrolito polimérico del ejemplo comparativo 1 ($7,8 \times 10^{-9}$) que no comprendía el aceptor de electrones o las de los electrolitos poliméricos de los ejemplos comparativos 2 y 3 que comprendían el polímero representado por la fórmula 8, pero las conductividades iónicas se redujeron debido a la baja procesabilidad en comparación con los electrolitos poliméricos de los ejemplos 1 a 8, 11 y 12. Además, las conductividades iónicas de los electrolitos poliméricos de los ejemplos 9 y 10 de la presente invención, que comprendían además el líquido iónico, fueron de $3,1 \times 10^{-5}$ y $2,3 \times 10^{-5}$, respectivamente, en los que puede entenderse que se mejoraron significativamente las conductividades iónicas en comparación con la conductividad iónica del electrolito polimérico del ejemplo comparativo 4 ($2,4 \times 10^{-6}$) que no comprendía el aceptor de electrones.

Ejemplo experimental 2. Ensayo de estabilidad electroquímica

Se midieron las estabilidades electroquímicas de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1, 5, 9 y 11 y las baterías secundarias preparadas en los ejemplos comparativos 1 y 4 hasta 7 V a 60 °C usando voltametría de barrido lineal (LSV) o voltametría cíclica.

[Tabla 3]

	Estabilidad frente a la oxidación (V) a 60 °C
Ejemplo 1	6 V ~
Ejemplo 5	6 V ~
Ejemplo 9	6 V ~
Ejemplo 11	6 V ~
Ejemplo comparativo 1	5,8 V ~
Ejemplo comparativo 4	5,5 V ~

Tal como se ilustra en la tabla 3, con respecto a las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1, 5, 9 y 11, puesto que las tensiones de inicio de la oxidación fueron de aproximadamente 6,0 V o más, puede confirmarse que se obtuvieron excelentes estabilidades electroquímicas.

En cambio, con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 1 y 4, las tensiones de inicio de la oxidación fueron de 5,8 V y 5,5 V, respectivamente, en las que puede entenderse que las tensiones de inicio de la oxidación fueron inferiores a las de las baterías secundarias de los ejemplos 1, 5, 9 y 11. A partir de estos resultados, con respecto a los electrolitos poliméricos de la presente invención, puede confirmarse que se mejoraron las estabilidades frente a la oxidación en comparación con las de las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 1 y 4.

REIVINDICACIONES

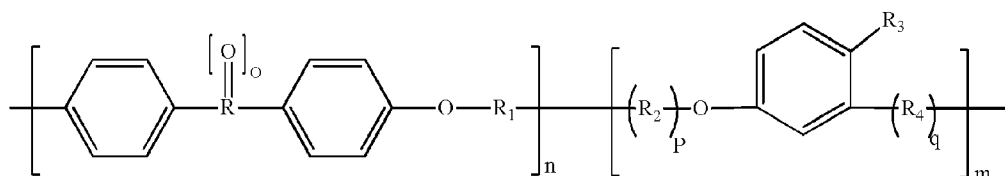
1. Electrolito polimérico para una batería secundaria, comprendiendo el electrolito polimérico:

5 un polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2; y

un aceptor de electrones que tiene al menos un doble enlace, como dopante:

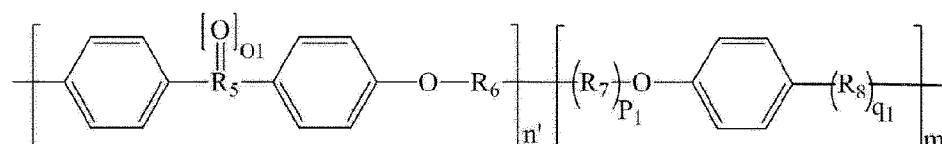
[Fórmula 1]

10



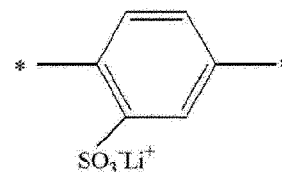
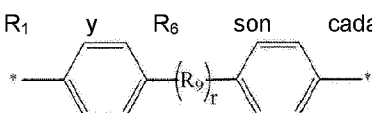
[Fórmula 2]

15



en las que R y R₅ son cada uno independientemente carbono (C) o azufre (S),

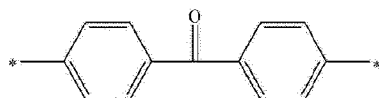
R₁ y R₆ son cada uno independientemente



o

20

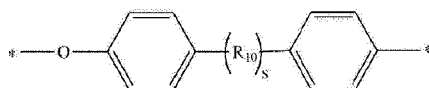
, en la que R₉ es -C(CF₃)₂-,



R₂ y R₇ son

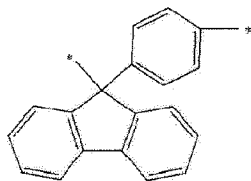
R₃ es -S(CF₂)₂SO₃⁻Li⁺,

25



R₄ es

, en la que R₁₀ es -C(CF₃)₂-,



R₈ es

30

o y o₁ son 1 ó 2,

p, p₁, q, q₁, r y s son 0 ó 1,

la razón de n:m está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar, y

la razón de $n':m'$ está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar.

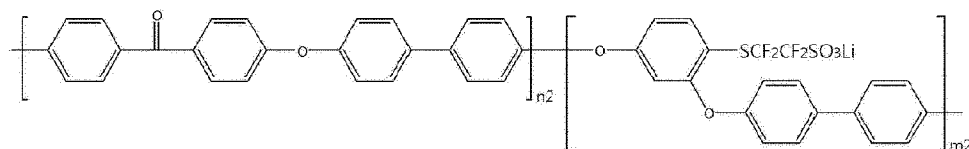
2. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que, en la fórmula 1, la razón de $n:m$ está en el intervalo de 40:60 a 60:40 como razón molar, y

en la fórmula 2, la razón de $n':m'$ está en el intervalo de 40:60 a 60:40 como razón molar.

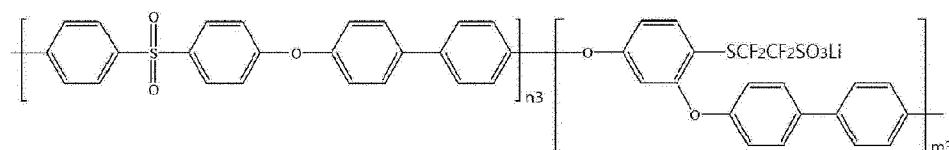
3. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el polímero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 5.000 g/mol a 1.500.000 g/mol, en el que el peso molecular promedio en peso se mide según el método descrito en la descripción.

4. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el polímero representado por la fórmula 1 comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1a a 1c:

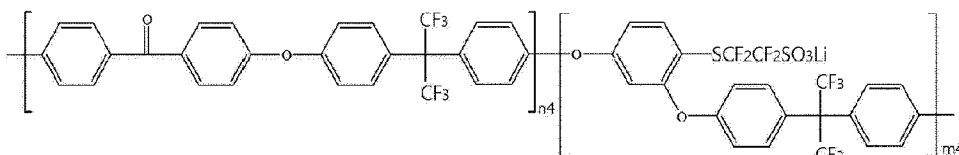
[Fórmula 1a]



[Fórmula 1b]



[Fórmula 1c]



en las que, en las fórmulas 1a a 1c,

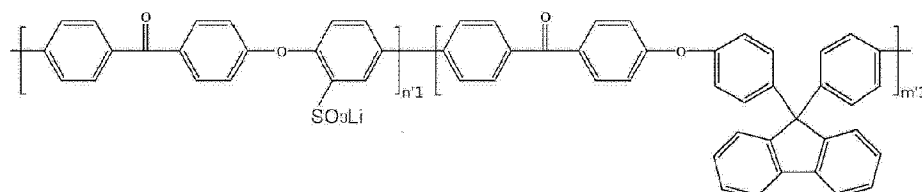
la razón de $n_2:m_2$ está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar,

la razón de $n_3:m_3$ está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar, y

la razón de $n_4:m_4$ está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar.

5. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el polímero representado por la fórmula 2 es un compuesto representado por la fórmula 2a:

[Fórmula 2a]

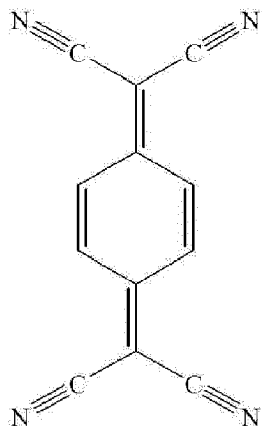


en la que, en la fórmula 2a,

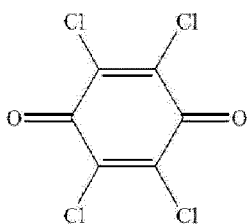
la razón de n'1:m'1 está en el intervalo de 95:5 a 5:95 como razón molar.

6. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el aceptor de electrones comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas 3 a 7:

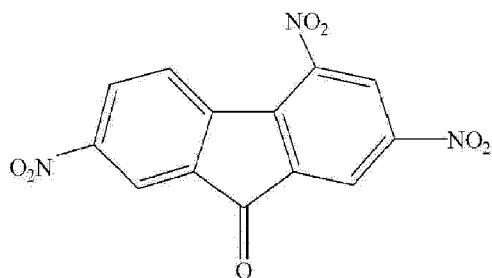
[Fórmula 3]



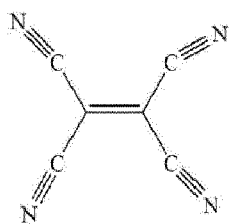
[Fórmula 4]



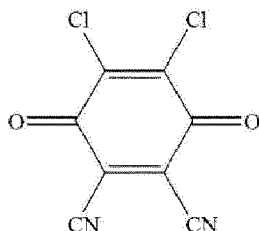
[Fórmula 5]



[Fórmula 6]



[Fórmula 7]



- 5 7. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la razón molar del polímero:el aceptor de electrones está en el intervalo de 1:0,01 a 1:500.
8. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 1, que comprende además una sal de litio,
- 10 en el que la sal de litio comprende Li^+ como catión, y
- comprende 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^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión.
- 15 9. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 8, en el que la sal de litio está comprendida en una concentración de 0,01 M a 5 M en el electrolito polimérico para una batería secundaria.
- 20 10. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el electrolito polimérico es un electrolito polimérico sólido autónomo.
- 25 11. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 1, que comprende además un líquido iónico.
- 30 12. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 11, en el que el líquido iónico comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en trifluorometanosulfonato de dietilmetilamonio, trifluorometanosulfonato de dimetilpropilamonio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N,N-dietil-N-metil-N-(2-metoxietil)amonio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpiperidinio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, bis(fluorosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, bis(fluorosulfonil)imida de N-metil-N-propilpirrolidinio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpirrolidinio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio y trifluorometanosulfonilimida de metilpropilpiperidinio.
- 35 13. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 11, en el que el líquido iónico está comprendido en una cantidad del 0,01 % en peso al 50 % en peso basada en el peso total del electrolito polimérico.
- 40 14. Electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 11, en el que el electrolito polimérico es un electrolito híbrido líquido-polímero sólido.
- 45 15. Batería secundaria de litio que comprende:
- un electrodo positivo;
- un electrodo negativo; y
- 50 un electrolito polimérico formado en al menos una superficie del electrodo positivo y el electrodo negativo,
- en la que el electrolito polimérico comprende el electrolito polimérico para una batería secundaria según la reivindicación 1.