(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 975 984**

(51) Int. Cl.:

H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2019 PCT/KR2019/009356**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2020 WO20036336**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2019 E 19849167 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024 EP 3748759**

(54) Título: **Electrolito para batería secundaria de litio**

(30) Prioridad:

16.08.2018 KR 20180095549

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SHIN, WON KYUNG;
AHN, KYOUNG HO;
LEE, CHUL HAENG;
KIM, MIN JUNG y
LEE, JAE WON

(74) Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

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

DESCRIPCIÓN

Electrolito para batería secundaria de litio

Campo técnico

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0095549, presentada el 16 de agosto de 2018 ante la Oficina coreana de la propiedad intelectual.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un electrolito para una batería secundaria de litio y, más particularmente, a un electrolito para una batería secundaria de litio tal como se define en las reivindicaciones en el que se mejoran la conductividad iónica y seguridad al tiempo que las características de capacidad son excelentes mediante el uso de una sal de litio en alta concentración.

Antecedentes de la técnica

Las aplicaciones de las baterías secundarias de litio se han expandido rápidamente desde fuentes de potencia de dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales y videocámaras, hasta fuentes de potencia de dispositivos de tamaño medio y grande tales como herramientas eléctricas, bicicletas eléctricas, vehículos eléctricos híbridos (VEH) y vehículos eléctricos híbridos enchufables (VEH enchufables, VEHE). El aspecto y tamaño de las baterías también han cambiado de diversas maneras a medida que estos sectores de aplicación se expanden y demandan aumentos. Con el fin de cumplir estas necesidades, los componentes de baterías deben ser capaces de lograr un rendimiento de batería estable en condiciones de alta corriente.

Una batería secundaria de litio se prepara usando materiales capaces de intercalar y desintercalar iones de litio como electrodo negativo y electrodo positivo, incluyendo selectivamente un separador entre los dos electrodos, y disponiendo un electrolito entre ambos electrodos, en el que se genera o se consume electricidad mediante reacciones de oxidación y reducción provocadas por la intercalación y desintercalación de los iones de litio en y a partir del electrodo positivo y el electrodo negativo.

Con la reciente expansión de los sectores de aplicación, el uso y la importancia de las baterías secundarias de litio han aumentado gradualmente, y, particularmente, se requiere una mejora en las características de salida de la batería en un entorno que requiere alta salida, tal como VEH/VEHE. Las características de salida de la batería son una medida de cuánta corriente puede fluir para una tensión dada, en las que, en general, la salida que puede obtenerse a partir de la batería cuando aumenta la corriente tiende a aumentar inicialmente y después a disminuir tras alcanzar un valor máximo. Esto está relacionado con un fenómeno de polarización, en el que esto se debe a que una tensión de batería disminuye cuando la corriente aumenta por encima de un determinado valor, y también se reduce la capacidad que puede obtenerse en un intervalo de tensión dado. Dado que el fenómeno de polarización está relacionado con una tasa de difusión de los iones de litio y la resistencia interna de la batería, es necesario mejorar la tasa de difusión de los iones de litio y las propiedades de conductividad eléctrica para mejorar las características de salida de la batería.

Recientemente, como método para mejorar las características de salida de la batería, se ha diseñado un método de mejorar las características de salida de la batería aumentando un rendimiento de iones de litio (número de transferencia de Li^+) y un grado de disociación de los iones de litio usando un electrolito que contiene una sal de litio en alta concentración.

Dado que el uso de la sal de litio en alta concentración no sólo mejora las características de salida de la batería, sino que también reduce una cantidad de disolvente libre que no se une a los iones de litio, también puede mejorarse la seguridad a alta temperatura. Específicamente, en un caso en el que se carga la batería, dado que puede desintercalarse litio a partir de un material activo de electrodo positivo, la batería está en un estado estructuralmente inestable, en el que, cuando se expone la batería a condiciones de alta temperatura, pueden generarse radicales de oxígeno mientras se derrumba su estructure. Dado que los radicales de oxígeno generados en este caso tienen una reactividad muy alta, los radicales de oxígeno pueden reaccionar con el disolvente libre, que no se une con los iones de litio, provocando una reacción exotérmica. En tal caso, si se usa la sal de litio en alta concentración en el electrolito, puede reducirse la cantidad del disolvente libre, y puede suprimirse la reacción exotérmica aumentando la seguridad a alta temperatura de la batería.

Sin embargo, en un caso en el que se usa la sal de litio en alta concentración, se aumenta la viscosidad del electrolito. En este caso, dado que la movilidad de los iones en el electrolito es inversamente proporcional a la viscosidad del electrolito basándose en la ley de Stokes, puede reducirse bastante la conductividad iónica del electrolito.

Por tanto, existe una necesidad de un electrolito para una batería secundaria de litio que pueda mantener la

conductividad iónica de la batería por encima de un nivel predeterminado al tiempo que se mejoran las características de salida, características de capacidad y seguridad a alta temperatura de la batería usando la sal de litio en alta concentración.

(Documento de patente 1) Publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2016-0040127. El documento WO 2018/015970 A1 se refiere a un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y, más específicamente, proporciona un electrolito no acuoso que comprende: una sal de litio que tiene una concentración de 4,1 M o más; un disolvente orgánico; y un tensioactivo. El documento KR 20180026356 A se refiere a un electrolito polimérico que comprende una sal de litio y un copolímero que comprende una unidad de repetición de éter de polialquileno no sustituido o sustituido con flúor, y a una batería secundaria de litio que comprende el electrolito polimérico. El documento EP 3 361 546 A1 se refiere a un electrolito de polímero de gel, que incluye un polímero de matriz y una disolución de electrolito impregnada en el polímero de matriz. El documento EP 3 203 565 A1 se refiere a un electrolito de polímero de gel que incluye una red polimérica, y una disolución de electrolito impregnada en la red polimérica, en el que la red polimérica se forma combinando un primer oligómero, que incluye una unidad A derivada de un monómero que incluye al menos un ácido acrílico o acrilato copolimerizable, unidad C que incluye uretano, y unidad E que incluye siloxano, en una estructura tridimensional, y una batería secundaria de litio que incluye el electrolito de polímero de gel. Wong, H. C., University of North Carolina en Chapel Hill, 2015, páginas 100-106, se refiere a electrolitos basados en perfluoropoliéter para aplicaciones de baterías de litio. El documento JP H08 295715 A se refiere a un electrolito polimérico sólido que es excelente en cuanto a propiedades tales como conductividad iónica, propiedades de formación de película, flexibilidad y resistencias y con un cambio de volumen reducido en la formación de película mediante solidificación de una composición que contiene un acrilato de uretano especificado, un disolvente orgánico no acuoso y un electrolito de soporte.

Divulgación de la invención

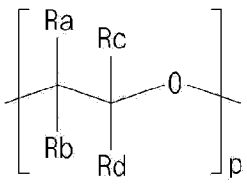
Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para una batería secundaria de litio que puede mejorar la seguridad a alta temperatura al tiempo que se mejoran las características de salida y características de capacidad de la batería secundaria de litio usando una sal de litio en alta concentración.

Solución técnica

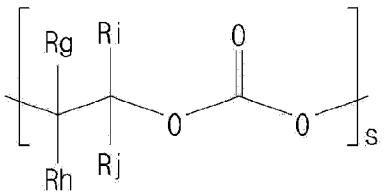
Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrolito para una batería secundaria de litio que incluye: una sal de litio que tiene una concentración de 1,6 M a 5 M; una mezcla de oligómeros que incluye un primer oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 1 y un segundo oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 2; y un disolvente orgánico.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, R_a, R_b, R_c y R_d son, cada uno independientemente, un elemento de flúor o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un elemento de flúor, y p es un número entero de 1 a 50.

[Fórmula 2]



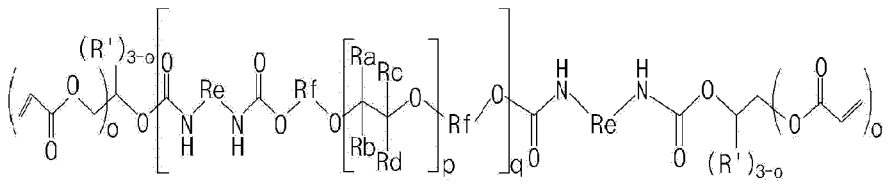
En la fórmula 2, R_g, R_h, R_i y R_j son, cada uno independientemente, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y s es un número entero de 1 a 50.

La concentración de la sal de litio puede estar en un intervalo de 1,6 M a 4 M.

Además, la concentración de la sal de litio puede estar en un intervalo de 1,6 M a 3 M.

Según un aspecto de la presente invención, el primer oligómero puede ser un oligómero representado por la fórmula 1a a continuación.

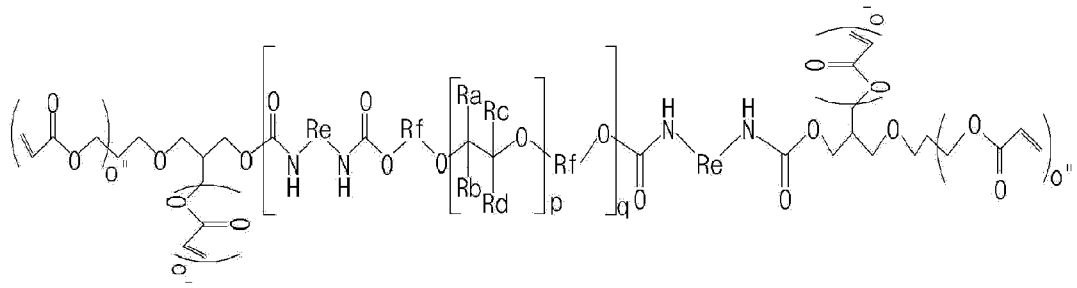
[Fórmula 1a]



En la fórmula 1a, R_a, R_b, R_c y R_d son, cada uno independientemente, un elemento de flúor o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está sustituido con un elemento de flúor, R_e es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático, R_f es un grupo alquileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un elemento de flúor, R' es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o es un número entero de 1 a 3, p es un número entero de 1 a 50, y q es un número entero de 1 a 15.

Según un aspecto de la presente invención, el primer oligómero puede ser un oligómero representado por la fórmula 1b a continuación.

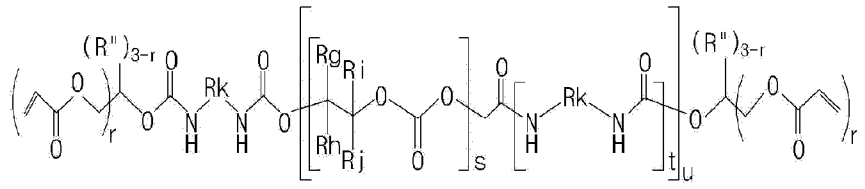
[Fórmula 1b]



En la fórmula 1b, R_a, R_b, R_c y R_d son, cada uno independientemente, un elemento de flúor o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está sustituido con un elemento de flúor, R_e es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático, R_f es un grupo alquileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un elemento de flúor, o' es un número entero de 1 a 2, o" es un número entero de 1 a 3, p es un número entero de 1 a 50, y q es un número entero de 1 a 15.

Según un aspecto de la presente invención, el segundo oligómero puede ser un oligómero representado por la fórmula 2a a continuación.

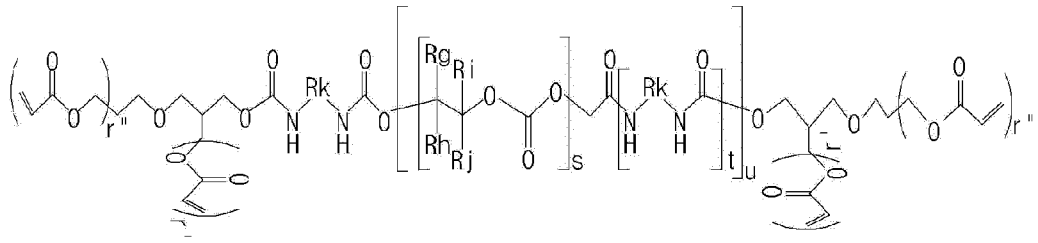
[Fórmula 2a]



En la fórmula 2a, R_g, R_h, R_i y R_j son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R_k es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático, R" es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, r es un número entero de 1 a 3, s es un número entero de 1 a 50, t es un número entero de 1 a 20, y u es un número entero de 1 a 10.

Según un aspecto de la presente invención, el segundo oligómero puede ser un oligómero representado por la fórmula 2b a continuación.

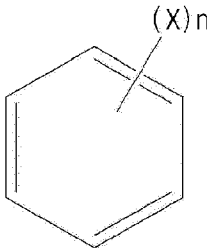
[Fórmula 2b]



En la fórmula 2b, R_g, R_h, R_i y R_j son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R_k es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático, r' es un número entero de 1 a 2, r" es un número entero de 1 a 3, s es un número entero de 1 a 50, t es un número entero de 1 a 20, y u es un número entero de 1 a 10.

En otro aspecto, el electrolito para una batería secundaria de litio puede incluir además un compuesto de benceno halogenado representado por la siguiente fórmula 3, y el compuesto de benceno halogenado representado por la fórmula 3 puede estar incluido en una cantidad de 0,01 partes en peso o más a menos de 50 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio.

[Fórmula 3]



En la fórmula 3, X es al menos un elemento de halógeno seleccionado del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl) y bromo (Br), y n es un número entero de 1 a 3.

En un aspecto, el electrolito para una batería secundaria de litio puede ser un electrolito líquido.

En un caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es un electrolito líquido, la mezcla de oligómeros puede estar incluida en una cantidad de 0,01 partes en peso a 1 parte en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio.

En el caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es el electrolito líquido, el primer oligómero y el segundo oligómero pueden mezclarse en una razón en peso de (de 10 a 50):(de 50 a 90).

En otro aspecto, el electrolito para una batería secundaria de litio puede ser un electrolito de polímero de gel.

En un caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es un electrolito de polímero de gel, la mezcla de oligómeros puede estar incluida en una cantidad de 2 partes en peso a 10 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio.

En el caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es el electrolito de polímero de gel, el primer oligómero y el segundo oligómero pueden mezclarse en una razón en peso de (de 1 a 50): (de 50 a 99).

En el caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es el electrolito de polímero de gel, el electrolito puede incluir además un iniciador de la polimerización.

Efectos ventajosos

Dado que un electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención usa una sal de litio en alta concentración, la tensión superficial puede controlarse por debajo de un nivel predeterminado mientras que la conductividad iónica es alta y, por tanto, pueden mejorarse la capacidad inicial y la seguridad a alta temperatura de la batería.

Modo para llevar a cabo la invención

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

Se entenderá que las palabras o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse con 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 ejemplos particulares de realizaciones y no se pretende que sea limitativa de la presente invención. En la memoria descriptiva, los términos en forma singular pueden comprender formas en plural a menos que se mencione 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.

En la presente memoria descriptiva, la expresión “peso molecular promedio en peso” puede designar un valor de equivalente de poliestireno convencional medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), y, a menos que se especifique lo contrario, un peso molecular puede designar el peso molecular promedio en peso. Por ejemplo, en la presente invención, las condiciones de GPC son las siguientes: el peso molecular promedio en peso se mide usando un dispositivo de la serie 1200 de Agilent Technologies, en este caso puede usarse una columna PL mixta B de Agilent Technologies, y puede usarse tetrahidrofurano (THF) como disolvente.

Electrolito para batería secundaria de litio

Un electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención puede ser un electrolito para una batería secundaria de litio que incluye: una sal de litio que tiene una concentración de 1,6 M a 5 M; una mezcla de oligómeros que incluye un primer oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 1 y un segundo oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 2; y un disolvente orgánico.

La sal de litio puede estar incluida en una concentración de 1,6 M a 5 M, preferiblemente de 1,6 M a 4 M, y más preferiblemente de 1,6 M a 3 M en el electrolito para una batería secundaria de litio. En un caso en el que la sal de litio está incluida dentro del intervalo de concentración anterior, dado que se suministran iones de litio de manera suficiente, pueden mejorarse las características de salida de la batería mejorando un rendimiento de iones de litio (número de transferencia de Li^+) y un grado de disociación de los iones de litio.

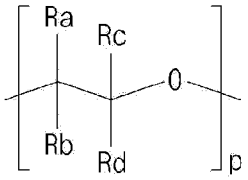
Además, en un caso en el que se usa una sal de litio en alta concentración, puede mejorarse la seguridad a alta temperatura reduciendo una cantidad de disolvente libre que no se une con los iones de litio. Específicamente, en un caso en el que se carga la batería, dado que puede desintercalarse litio a partir de un material activo de electrodo positivo, la batería está en un estado estructuralmente inestable, en el que, cuando se expone la batería a condiciones de alta temperatura, pueden generarse radicales de oxígeno mientras se derrumba su estructure. Dado que los radicales de oxígeno generados en este caso tienen una reactividad muy alta, los radicales de oxígeno pueden reaccionar con el disolvente libre provocando una reacción exotérmica. En este caso, si se usa la sal de litio en alta concentración, dado que una gran cantidad de los iones de litio pueden reaccionar con el disolvente libre para reducir la cantidad del disolvente libre, puede suprimirse la reacción exotérmica aumentando la seguridad a alta temperatura de la batería.

Específicamente, como sal de litio puede usarse sin limitación particular cualquier compuesto capaz de proporcionar iones de litio y usado en una batería secundaria de litio. Específicamente, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^-, y $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ o, si es necesario, una mezcla de dos o más de los mismos, como anión.

El electrolito para una batería secundaria de litio incluye una mezcla de oligómeros que incluye un primer oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 1 y un segundo oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 2.

En primer lugar, se describirá el primer oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 1 según la presente divulgación.

[Fórmula 1]

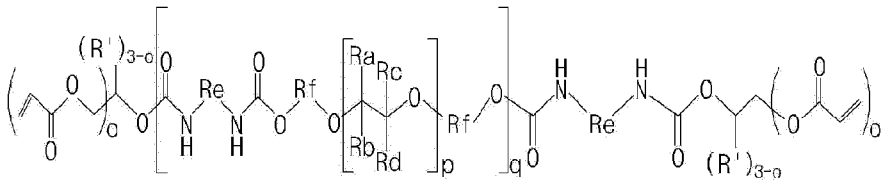


En la fórmula 1, R_a, R_b, R_c y R_d son, cada uno independientemente, un elemento de flúor o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un elemento de flúor, y p es un número entero de 1 a 50. p puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 45, y puede ser más preferiblemente un número entero de 1 a 40.

Dado que el primer oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 1 incluye un grupo etileno sustituido con un elemento de flúor que tiene baja reactividad con iones de litio, puede controlarse una reacción secundaria de los iones de litio y una reacción de descomposición de la sal de litio, y, por tanto, puede suprimirse una reacción secundaria, que se produce cuando se usa la sal de litio en alta concentración. Además, dado que el primer oligómero contiene un elemento de flúor con excelente retardancia de la llama, se suprimen la generación de calor y el fenómeno de ignición de la batería secundaria de litio cuando se usa el electrolito que incluye el primer oligómero, y, por tanto, puede mejorarse la seguridad a alta temperatura.

Específicamente, según un aspecto de la presente invención, el primer oligómero puede ser un oligómero representado por la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



En la fórmula 1a, R_a, R_b, R_c y R_d son, cada uno independientemente, un elemento de flúor o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está sustituido con un elemento de flúor, R_e es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático, R_f es un grupo alquileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un elemento de flúor, R' es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o es un número entero de 1 a 3, p es un número entero de 1 a 50, y q es un número entero de 1 a 15. En este caso, p puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 45, y puede ser más preferiblemente un número entero de 1 a 40.

En el oligómero representado por la fórmula 1a, el grupo hidrocarbonado alifático incluye un grupo hidrocarbonado alicíclico o un grupo hidrocarbonado lineal.

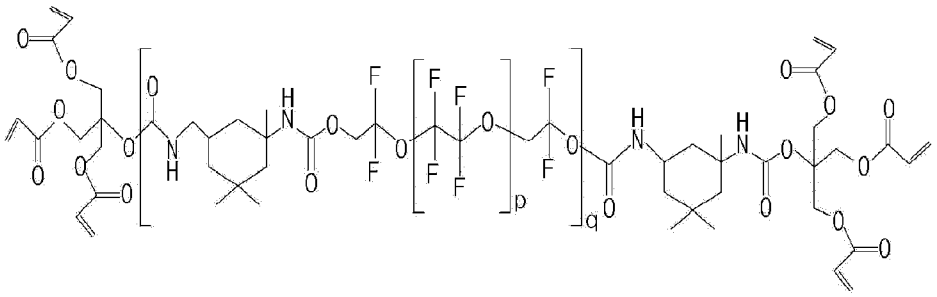
El grupo hidrocarbonado alicíclico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo cicloalquileno sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquileno sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono que contiene un grupo isocianato (NCO); un grupo cicloalquenileno sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; y un grupo heterocicloalquileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

El grupo hidrocarbonado lineal puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquileno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alquileno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que contiene un grupo isocianato (NCO); un grupo alcoxileno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alquenileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; y un grupo alquinileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

Además, en el oligómero representado por la fórmula 1a, el grupo hidrocarbonado aromático puede incluir un grupo arileno sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; o un grupo heteroarileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

Como ejemplo específico, el oligómero representado por la fórmula 1a puede ser un oligómero representado por la fórmula 1a-1 a continuación.

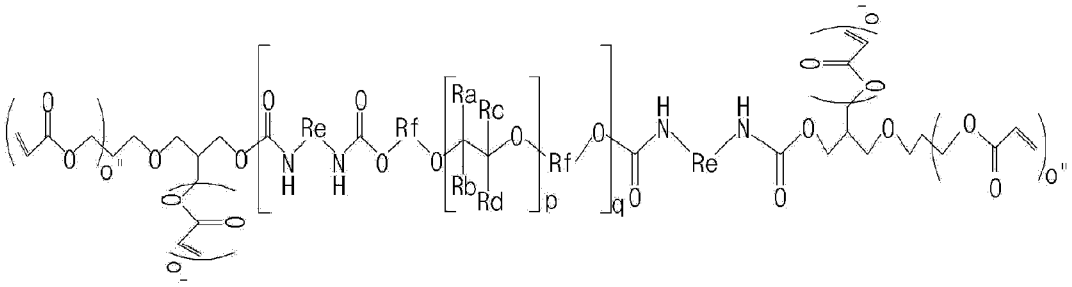
[Fórmula 1a-1]



En la fórmula 1a-1, p es un número entero de 1 a 50, y q es un número entero de 1 a 15. p puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 45, y puede ser más preferiblemente un número entero de 1 a 40.

Además, según un aspecto de la presente invención, el primer oligómero puede ser un oligómero representado por la fórmula 1b a continuación.

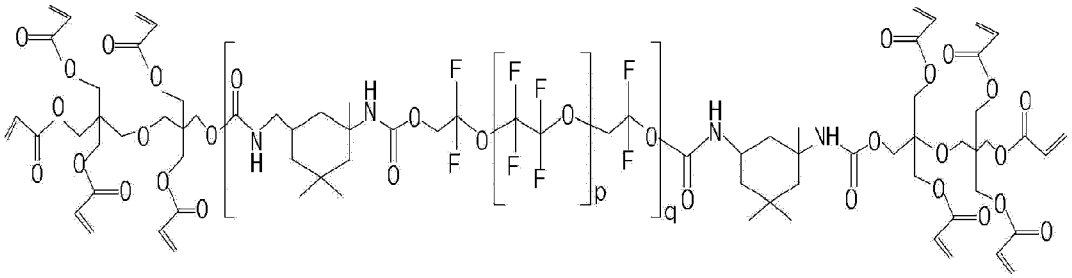
[Fórmula 1b]



En la fórmula 1b, R_a, R_b, R_c y R_d son, cada uno independientemente, un elemento de flúor o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está sustituido con un elemento de flúor, R_e es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático, R_f es un grupo alquileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un elemento de flúor, o' es un número entero de 1 a 2, o" es un número entero de 1 a 3, p es un número entero de 1 a 50, y q es un número entero de 1 a 15. p puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 45, y puede ser más preferiblemente un número entero de 1 a 40.

Como ejemplo específico, el oligómero representado por la fórmula 1b puede ser be un oligómero representado por la fórmula 1b-1 a continuación.

[Fórmula 1b-1]



En la fórmula 1b-1, p es un número entero de 1 a 50, y q es un número entero de 1 a 15.

En este caso, p puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 45, y puede ser más preferiblemente un número entero de 1 a 40.

Según la presente invención, el primer oligómero representado por la fórmula 1a o la fórmula 1b se incluye como electrolito para una batería secundaria de litio, dado que el primer oligómero contiene la unidad representada por la fórmula 1 para mantener las propiedades adjuntas y simultáneamente contiene un grupo funcional basado en

acrilato como parte hidrófila capaz de formar una reticulación en ambos extremos por sí mismo así como un grupo etileno sustituido con flúor como parte hidrófoba, el primer oligómero puede actuar además como tensioactivo para reducir la resistencia de superficie con una superficie de contacto de electrodo. Por tanto, dado que se usa el primer oligómero representado por la fórmula 1a o la fórmula 1b, puede mejorarse un efecto de humectación de la batería secundaria de litio.

Sin embargo, en un caso en el que el primer oligómero representado por la fórmula 1a o la fórmula 1b sólo se usa por sí solo en el electrolito, hay una limitación ya que es difícil controlar la reactividad del grupo acrilato. Particularmente, en un caso en el que se usa el primer oligómero en un electrolito de polímero de gel, dado que ya se produce un fenómeno de gelificación previa entre los primeros oligómeros en un procedimiento de humectación, un procedimiento previo a un procedimiento de curar el primer oligómero, hay una limitación ya que el electrolito de polímero de gel no se forma de manera uniforme.

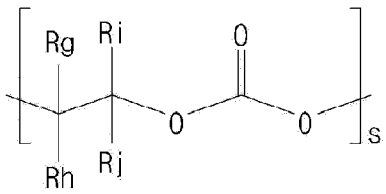
Por tanto, con el fin de abordar la limitación, dado que la reactividad del grupo acrilato contenido en el primer oligómero representado por la fórmula 1a o la fórmula 1b se controla usando junto el segundo oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 2, puede abordarse la limitación anteriormente descrita.

Específicamente, con respecto al segundo oligómero, incluye un grupo carbonato, en el que, dado que el grupo carbonato incluye oxígeno (O), la densidad de electrones libres es alta. Por tanto, puede controlarse un grado de reacción radicalaria del grupo acrilato.

En este caso, un peso molecular promedio en peso (Mw) del primer oligómero representado por la fórmula 1a o la fórmula 1b puede controlarse mediante el número de unidades de repetición, y puede estar en un intervalo de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 200.000 g/mol, particularmente de 1.000 g/mol a 150.000 g/mol, y más particularmente de 2.000 g/mol a 100.000 g/mol. En un caso en el que el peso molecular promedio en peso del primer oligómero está dentro del intervalo anterior, el primer oligómero puede dispersarse correctamente debido a la alta afinidad con el disolvente orgánico, puede mejorarse la humectación del electrolito reduciendo la tensión superficial por debajo de un nivel predeterminado, puede suprimirse la reacción de descomposición de la sal de litio y puede prevenirse una reacción secundaria provocada por iones de litio.

A continuación, se describirá el segundo oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 2 según la presente divulgación.

[Fórmula 2]

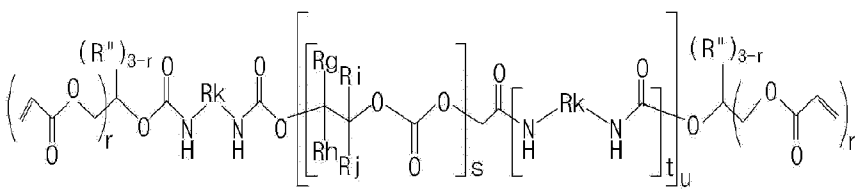


En la fórmula 2, R_g, R_h, R_i y R_j son, cada uno independientemente, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y s es un número entero de 1 a 50.

s puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 45, y puede ser más preferiblemente un número entero de 1 a 40.

Según un aspecto de la presente invención, el segundo oligómero puede ser un oligómero representado por la fórmula 2a a continuación.

[Fórmula 2a]



En la fórmula 2a, R_g, R_h, R_i y R_j son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R_k es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático, R" es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, r es un número entero de 1 a 3, s es un número entero de

1 a 50, t es un número entero de 1 a 20, y u es un número entero de 1 a 10.

s puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 45, y puede ser más preferiblemente un número entero de 1 a 40.

En el oligómero representado por la fórmula 2a, el grupo hidrocarbonado alifático incluye un grupo hidrocarbonado alicíclico o un grupo hidrocarbonado lineal.

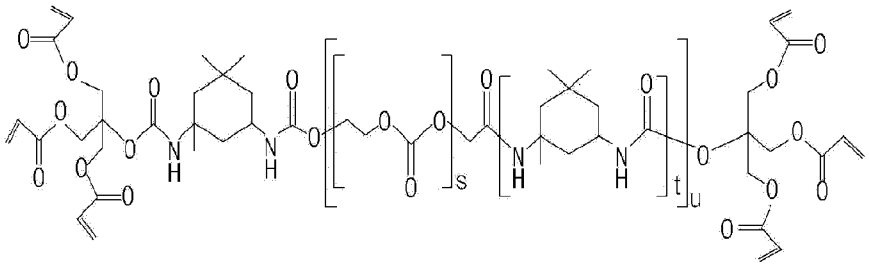
El grupo hidrocarbonado alicíclico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo cicloalquileno sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquileno sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono que contiene un grupo isocianato (NCO); un grupo cicloalquenileno sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; y un grupo heterocicloalquileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

El grupo hidrocarbonado lineal puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquileno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alquileno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que contiene un grupo isocianato (NCO); un grupo alcoxileno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alquenileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; y un grupo alquinileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

Además, en el oligómero representado por la fórmula 2a, el grupo hidrocarbonado aromático puede incluir un grupo arileno sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; o un grupo heteroarileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

Como ejemplo específico, el oligómero representado por la fórmula 2a puede ser un oligómero representado por la fórmula 2a-1 a continuación.

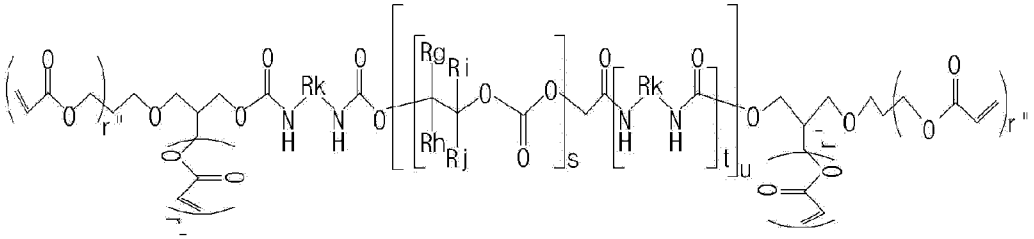
[Fórmula 2a-1]



s es un número entero de 1 a 50, t es un número entero de 1 a 20, y u es un número entero de 1 a 10. s puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 45, y puede ser más preferiblemente un número entero de 1 a 40.

Además, según un aspecto de la presente invención, el segundo oligómero puede ser un oligómero representado por la fórmula 2b a continuación.

[Fórmula 2b]



En la fórmula 2b, R_g, R_h, R_i y R_j son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R_k es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático, r' es un número entero de 1 a 2, r" es un número entero de 1 a 3, s es un número entero de 1 a 50, t es un número entero de 1 a 20, y u es un número entero de 1 a 10.

En el oligómero representado por la fórmula 2b, el grupo hidrocarbonado alifático incluye un grupo hidrocarbonado alicíclico o un grupo hidrocarbonado lineal.

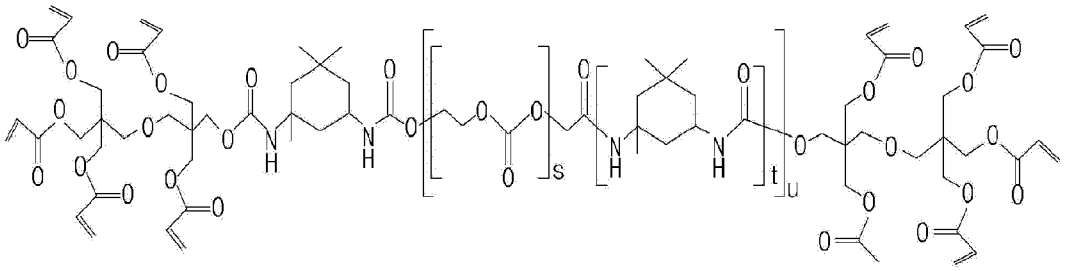
El grupo hidrocarbonado alicíclico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo cicloalquileno sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquileno sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono que contiene un grupo isocianato (NCO); un grupo cicloalquenileno sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; y un grupo heterocicloalquileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

El grupo hidrocarbonado lineal puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquileno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alquileno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que contiene un grupo isocianato (NCO); un grupo alcoxileno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alquenileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; y un grupo alquinileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

Además, en el oligómero representado por la fórmula 2b, el grupo hidrocarbonado aromático puede incluir un grupo arileno sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; o un grupo heteroarileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

Como ejemplo específico, el oligómero representado por la fórmula 2b puede ser be un oligómero representado por la fórmula 2b-1 a continuación.

[Fórmula 2b-1]



s es un número entero de 1 a 50, t es un número entero de 1 a 20, y u es un número entero de 1 a 10. s puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 45, y puede ser más preferiblemente un número entero de 1 a 40.

El segundo oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 2 incluye un grupo carbonato, en el que, dado que el grupo carbonato tiene alta afinidad con el disolvente orgánico y tiene una excelente capacidad para disociar la sal de litio, el grupo carbonato puede mejorar el número de disociación de iones de litio (solvatación de iones de litio).

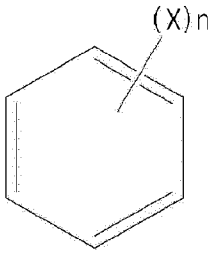
Sin embargo, en un caso en el que el segundo oligómero sólo se usa por sí solo en el electrolito, dado que la tensión superficial y la viscosidad son altas, hay una limitación ya que puede deteriorarse relativamente la humectación del electrolito.

En este caso, en un caso en el que se usa junto el primer oligómero que contiene el elemento de flúor, dado que el primer oligómero puede actuar como tensioactivo, puede reducirse la tensión superficial del electrolito. Por tanto, en un caso en el que se usan juntos el primer oligómero y el segundo oligómero, dado que se mejora un grado de disociación de la sal de litio en el electrolito para mejorar las características de salida de la batería y mantener simultáneamente la humectación del electrolito por encima de un nivel predeterminado, también pueden mantenerse correctamente las propiedades de superficie de contacto entre el electrolito y un electrodo.

En este caso, un peso molecular promedio en peso (Mw) del segundo oligómero representado por la fórmula 2a o la fórmula 2b puede controlarse mediante el número de unidades de repetición, y puede estar en un intervalo de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 200.000 g/mol, particularmente de 1.000 g/mol a 150.000 g/mol, y más particularmente de 2.000 g/mol a 100.000 g/mol. En un caso en el que el peso molecular promedio en peso del segundo oligómero está dentro del intervalo anterior, dado que el segundo oligómero puede disolverse en el electrolito hasta un nivel predeterminado, puede mantenerse la dispersabilidad.

El electrolito para una batería secundaria de litio puede incluir además un compuesto de benceno halogenado representado por la siguiente fórmula 3 para mejorar adicionalmente las características de ciclo de carga y descarga de la batería y mejorar la retardancia de la llama del electrolito.

[Fórmula 3]



En la fórmula 3, X es al menos un elemento de halógeno seleccionado del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl) y bromo (Br), y n es un número entero de 1 a 3.

En este caso, el compuesto de benceno halogenado representado por la fórmula 3 puede estar incluido en una cantidad de 0,01 partes en peso o más a menos de 50 partes en peso, por ejemplo, de 2 partes en peso a 40 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio.

Ejemplos específicos del compuesto de benceno halogenado representado por la fórmula 3 pueden ser fluorobenceno, difluorobenceno, trifluorobenceno, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, bromobenceno, dibromobenceno, clorofluorobenceno y bromofluorobenceno, y puede usarse una mezcla de al menos uno de los mismos.

Específicamente, el electrolito para una batería secundaria de litio puede ser un electrolito líquido o un electrolito de polímero de gel. En este caso, una cantidad de la mezcla de oligómeros incluida y una razón de mezclado entre el primer y segundo oligómeros también varían dependiendo de un tipo del electrolito para una batería secundaria de litio.

Por ejemplo, en un caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es un electrolito líquido, la mezcla de oligómeros puede estar incluida en una cantidad de 0,01 partes en peso a 1 parte en peso, preferiblemente de 0,025 partes en peso a 0,75 partes en peso, y más preferiblemente de 0,05 partes en peso a 0,75 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio. En un caso en el que la mezcla de oligómeros está incluida en una cantidad dentro del intervalo anterior, puede proporcionarse un electrolito que tiene una excelente humectación y un alto grado de disociación de la sal de litio.

En el caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es el electrolito líquido, el primer oligómero y el segundo oligómero se mezclan en una razón en peso de (de 10 a 50): (de 50 a 90), preferiblemente (de 10 a 45):(de 55 a 90), y más preferiblemente (de 10 a 40):(de 60 a 90). En un caso en el que el primer y segundo oligómeros se mezclan dentro del intervalo anterior, dado que puede la tensión superficial del electrolito puede mantenerse a un nivel predeterminado, puede controlarse la humectación del electrolito.

Como otro ejemplo, en un caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es un electrolito de polímero de gel, la mezcla de oligómeros puede estar incluida en una cantidad de 2 partes en peso a 10 partes en peso, preferiblemente de 2 partes en peso a 9 partes en peso, y más preferiblemente de 2 partes en peso a 8 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio. En un caso en el que la mezcla de oligómeros está incluida en una cantidad dentro del intervalo anterior, los oligómeros pueden formar de manera estable una estructura de red polimérica, y pueden mantener la humectación del electrolito por encima de un nivel predeterminado. Dado que se mejora la movilidad de iones de litio, la conductividad iónica de los iones de litio puede mantenerse por encima de un nivel predeterminado aunque aumente en cierta medida la viscosidad mediante el uso de la sal de litio en alta concentración.

En el caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es el electrolito de polímero de gel, el primer oligómero y el segundo oligómero se mezclan en una razón en peso de (de 1 a 50):(de 50 a 99), preferiblemente (de 1 a 45):(de 55 a 99), y más preferiblemente (de 1 a 40): (de 60 a 99). En un caso en el que el primer y segundo oligómeros se mezclan dentro del intervalo anterior, dado que puede la tensión superficial del electrolito puede mantenerse a un nivel predeterminado, puede controlarse la humectación del electrolito.

En el caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es el electrolito de polímero de gel, el electrolito incluye además un iniciador de la polimerización. Puede usarse un método de polimerización térmica o fotopolimerización dependiendo de un tipo de reacción de polimerización, y puede usarse un iniciador de la polimerización típico conocido en la técnica como iniciador de la polimerización. Por ejemplo, el iniciador de la polimerización puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto basado en azo, un compuesto basado en peróxido y una mezcla de los mismos.

Específicamente, el iniciador de la polimerización incluye peróxidos o hidroperóxidos orgánicos, tales como peróxido

de benzoílo, peróxido de acetilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de di-terc-butilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, hidroperóxido de cumilo y peróxido de hidrógeno, y al menos uno compuesto basado en azo seleccionado del grupo que consiste en 2,2'-azobis(2-cianobutano), 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo, 2,2'-azobis(metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(iso-butironitrilo) (AIBN) y 2,2'-azobisdimetil-valeronitrilo (AMVN), pero la presente invención no se limita a lo mismo.

El iniciador de la polimerización puede estar incluido en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso, preferiblemente del 0,1 % en peso al 4 % en peso y más preferiblemente del 0,1 % en peso al 3 % en peso basándose en un peso total de la mezcla de oligómeros. En un caso en el que el iniciador de la polimerización está incluido en una cantidad dentro del intervalo anterior, puede minimizarse lo que queda de un iniciador de la polimerización sin reaccionar, y puede producirse gelificación por encima de un determinado nivel.

En el caso en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es el electrolito de polímero de gel, el electrolito de polímero de gel puede formarse mediante un procedimiento de curado. En este caso, con el fin de curarse para dar el electrolito de polímero de gel, el curado puede realizarse usando un haz de electrones (haz E), rayos γ, y un procedimiento de envejecimiento a temperatura ambiente o a alta temperatura. Según una realización de la presente invención, el curado puede realizarse mediante curado térmico. En este caso, el tiempo de curado requerido puede estar en un intervalo de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 48 horas, y la temperatura de curado térmico puede estar en un intervalo de 40 ºC a 100 ºC, por ejemplo de 40 ºC a 80 ºC.

Cualquier disolvente orgánico normalmente usado en un electrolito para una batería secundaria de litio puede usarse como disolvente orgánico sin limitación. 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 como mezcla de dos o más de los mismos.

Los ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico pueden ser 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 ser 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 la presente invención no se limita a los mismos.

En particular, pueden usarse carbonatos cíclicos, tales como carbonato de etileno y carbonato de propileno, que se sabe que disocian correctamente la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad como disolventes orgánicos altamente viscosos, entre los disolventes orgánicos basados en carbonato, y puede prepararse una disolución de electrolito que tiene una alta conductividad eléctrica cuando se mezcla el carbonato cíclico con carbonato lineal de baja viscosidad y baja permitividad, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, en una razón apropiada.

Además, como compuesto de éter, puede usarse 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 la presente invención no se limita a los mismos.

Como compuesto de éster, puede usarse 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 la presente invención no se limita a los mismos.

El electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención puede incluir además un aditivo. Como ejemplo específico del aditivo, puede usarse como aditivo al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC), propano-sultona (PS), poli(sulfuro de fenileno), succinonitrilo (SN), propeno-sultona (PRS), carbonato de vinil-etileno, difluoro(oxalato)borato de litio (LiODFB), sulfato de etileno, adiponitrilo y bis(oxalato)borato de litio. En un caso en el que se usan juntos los compuestos anteriormente indicados como aditivo, puede formarse una película estable al mismo tiempo tanto sobre el electrodo positivo como sobre el electrodo negativo. En este caso, dado que no sólo puede suprimirse la descomposición del electrolito incluso en condiciones de alta temperatura y alta presión mediante la película formada sobre el electrodo negativo, sino que también puede suprimirse la disolución de metal de transición incluido en el electrodo positivo mediante la película formada sobre el electrodo positivo, pueden mejorarse las características a alta temperatura y alta presión y la estabilidad de la batería.

A continuación, se describirá una batería secundaria de litio según la presente invención.

La batería secundaria de litio según una realización de la presente invención incluye al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo, un separador que puede disponerse de manera selectiva entre el electrodo positivo

y el electrodo negativo, y el electrolito para una batería secundaria de litio. En este caso, dado que el electrolito para una batería secundaria de litio es el mismo que el descrito anteriormente, se omitirá una descripción detallada del mismo.

El electrodo positivo puede prepararse recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión espesa de material activo de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante para un electrodo, un agente conductor de electrodo y un disolvente.

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

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en el que el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido de metal compuesto de litio que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir óxido basado en litio-manganeso (por ejemplo, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, etc.), óxido basado en litio-cobalto (por ejemplo, $LiCoO_2$, etc.), óxido basado en litio-níquel (por ejemplo, $LiNiO_2$, etc.), óxido basado en litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $LiNi_{1-Y1}Mn_{Y1}O_2$ (donde $0<Y1<1$), $LiMn_{2-Z1}Ni_zO_4$ (donde $0<Z1<2$), etc.), óxido basado en litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $LiNi_{1-Y2}Co_{Y2}O_2$ (donde $0<Y2<1$)), óxido basado en litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $LiCo_{1-Y3}Mn_{Y3}O_2$ (donde $0<Y3<1$), $LiMn_{2-Z2}Co_{z2}O_4$ (donde $0<Z2<2$), etc.), óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r1})O_2$ (donde $0<p1<1$, $0<q1<1$, $0<r1<1$, y $p1+q1+r1=1$) o $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r2})O_4$ (donde $0<p2<2$, $0<q2<2$, $0<r2<2$, y $p2+q2+r2=2$), etc.) u óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $Li(Ni_{p3}Co_{q3}Mn_{r3}M_{S1})O_2$ (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 p3, q3, r3 y s1 son fracciones atómicas de cada elemento independiente, donde $0<p3<1$, $0<q3<1$, $0<r3<1$, $0<S1<1$, y $p3+q3+r3+S1=1$), etc.), y puede incluirse 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 estabilidad de la batería, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O_2$, $Li(Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2})O_2$, o $Li(Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1})O_2$) u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$, etc.), y, teniendo en cuenta una mejora significativa debido al control del tipo y la razón en contenido de elementos que constituyen el óxido de metal compuesto de litio, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir $Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O_2$, $Li(Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2})O_2$, $Li(Ni_{0,7}Mn_{0,15}Co_{0,15})O_2$ o $Li(Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1})O_2$, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

El material activo de electrodo positivo puede estar incluido en una cantidad del 60 % en peso al 98 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 98 % en peso y más preferiblemente del 80 % en peso al 98 % en peso basándose en un peso total de un contenido en sólido excluyendo el disolvente en la suspensión espesa de material activo de electrodo positivo.

El aglutinante para un electrodo es un componente que ayuda en la unión entre el material activo de electrodo positivo y el agente conductor de electrodo y en la unión con el colector de corriente. Específicamente, el aglutinante puede incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno (PE), polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de fluoro, diversos copolímeros y similares. El aglutinante para un electrodo puede estar incluido habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 1 % en peso al 15 % en peso y más preferiblemente del 1 % en peso al 10 % en peso basándose en el peso total del contenido en sólido excluyendo el disolvente en la suspensión espesa de material activo de electrodo positivo.

El agente conductor de electrodo es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo positivo. Puede usarse cualquier agente conductor de electrodo sin limitación particular siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y puede usarse, por ejemplo, un material conductor, tal como: 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; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas conductoras tales como fibras cortas de óxido de cinc y fibras cortas 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 incluir productos basados en negro de acetileno (Chevron Chemical Company, negro de Denka (Denka Singapore Private Limited), o Gulf Oil Company), negro de Ketjen, productos basados en carbonato de etileno (EC) (Armak Company), Vulcan XC-72 (Cabot Company), y Super P (Timcal Graphite & Carbon). El agente conductor de electrodo puede estar incluido en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 1 % en peso al 15 % en peso y más preferiblemente del 1 % en peso al 10 % en peso basándose en el peso total del contenido en sólido excluyendo el disolvente en la suspensión espesa de material

activo de electrodo positivo.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad tal que se obtiene una viscosidad deseable cuando se incluye el material activo de electrodo positivo así como, de manera selectiva, el aglutinante para un electrodo positivo y el agente conductor de electrodo positivo. Por ejemplo, el disolvente puede estar incluido en una cantidad tal que una concentración de un contenido en sólido que incluye el material activo de electrodo positivo así como, de manera selectiva, el aglutinante para un electrodo positivo y el agente conductor de electrodo positivo está en un intervalo del 60 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 95 % en peso y más preferiblemente del 70 % en peso al 90 % en peso.

Además, el electrodo negativo puede prepararse, por ejemplo, recubriendo un colector de electrodo negativo con una suspensión espesa de material activo de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante para un electrodo negativo, un agente conductor de electrodo negativo y un disolvente. Un colector de corriente de metal puede usarse en sí mismo como electrodo negativo.

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 alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y puede usarse, por ejemplo, cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable que está tratado en 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 resistencia de unión con el material activo de electrodo negativo, y el colector de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido y similares.

El material activo de electrodo negativo puede incluir al menos un material activo de electrodo negativo seleccionado del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial, un material carbonoso; óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO); metales (Me) tales como silicio (Si), estaño (Sn), litio (Li), cinc (Zn), Mg, cadmio (Cd), cerio (Ce), níquel (Ni) o Fe; aleaciones compuestas por los metales (Me); óxidos (MeOx) de los metales (Me); y materiales compuestos de los metales (Me) y carbono.

El material activo de electrodo negativo puede estar incluido en una cantidad del 60 % en peso al 98 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 98 % en peso y más preferiblemente del 80 % en peso al 98 % en peso basándose en un peso total de un contenido en sólido excluyendo el disolvente en la suspensión espesa de material activo de electrodo positivo.

Dado que el aglutinante para un electrodo, el agente conductor de electrodo y el disolvente son los mismos que los descritos anteriormente, se omitirán descripciones detalladas de los mismos.

Una película de polímero porosa típica usada como separador típico, por ejemplo, una película de polímero porosa preparada a partir de un polímero basado en 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 vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), pero la presente invención no se limita a lo mismo.

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención en detalle según ejemplos específicos. Sin embargo, los siguientes ejemplos se presentan simplemente para mostrar a modo de ejemplo la presente invención, y el alcance de la presente invención no se limita a los mismos. Resultará evidente para los expertos en la técnica que diversas modificaciones y alteraciones son posibles dentro del alcance de la presente invención. Tales modificaciones y alteraciones se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones incluidas en el presente documento.

[Ejemplos]

1. Ejemplo 1

(1) Preparación de electrolito líquido para batería secundaria de litio

Después de añadir el 0,05 % en peso del primer oligómero (peso molecular promedio en peso (Mw): 3.000 g/mol, p=5 y q=10) representado por la fórmula 1a-1 y el 0,45 % en peso del segundo oligómero (peso molecular promedio en peso (Mw): 3.000 g/mol, s=11, t=10 y u=2) representado por la fórmula 2b-1 a un disolvente orgánico que incluía carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) a una razón en volumen de 1:9, se preparó un electrolito líquido para una batería secundaria de litio añadiendo $LiPF_6$ de tal manera que una concentración del $LiPF_6$ era de 2 M.

(2) Preparación de electrodo positivo

Se mezclaron un material activo de electrodo positivo ($Li(Ni_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1})O_2$, NCM811), un agente conductor (nanotubos de carbono de tipo haz) y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF)) en N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, en una razón en peso de 97,7:0,3:2 para preparar una suspensión espesa de material activo de electrodo positivo. Se recubrió un colector de electrodo positivo de 20 µm de grosor (película delgada de aluminio (Al)) con la suspensión espesa de material activo de electrodo positivo, se secó y se laminó para preparar un electrodo positivo.

(3) Preparación de electrodo negativo

Se mezclaron un material activo de electrodo negativo (grafito (AGP8)), un agente conductor (negro de carbono) y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF)) en agua destilada, como disolvente, en una razón en peso de 97:0,5:2,5 para preparar una suspensión espesa de material activo de electrodo negativo. Se recubrió un colector de electrodo negativo de 10 µm de grosor (película delgada de cobre (Cu)) con la suspensión espesa de material activo de electrodo negativo, se secó y se laminó para preparar un electrodo negativo.

(4) Preparación de batería secundaria de litio

Tras preparar un conjunto de electrodos mediante apilamiento secuencial del electrodo positivo y el electrodo negativo preparados mediante los métodos anteriormente descritos con una película de polietileno porosa, como separador, en el orden del electrodo positivo/separador/electrodo negativo, se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, y se inyectó el electrolito líquido para una batería secundaria de litio en la carcasa de batería secundaria de tipo bolsa para preparar una batería secundaria de litio.

2. Ejemplo 2

Se prepararon un electrolito líquido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron el 0,2 % en peso del primer oligómero y el 0,3 % en peso del segundo oligómero cuando se preparó el electrolito para una batería secundaria de litio.

3. Ejemplo 3

(1) Preparación de composición para electrolito de polímero de gel para batería secundaria de litio

Después de añadir el 0,5 % en peso del primer oligómero (peso molecular promedio en peso (Mw): 3.000 g/mol, p=5 y q=10) representado por la fórmula 1a-1 y el 4,5 % en peso del segundo oligómero (peso molecular promedio en peso (Mw): 3.000 g/mol, s=11, t=10 y u=2) representado por la fórmula 2b-1 a un disolvente orgánico que incluía carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) a una razón en volumen de 1:9, se preparó una composición para un electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio añadiendo $LiPF_6$ de tal manera que una concentración del $LiPF_6$ era de 2 M, y añadiendo el 0,4 % en peso de 2,2'-azobis(iso-butironitrilo) (AIBN), como iniciador de la polimerización, basándose en un peso total de la mezcla de primer y segundo oligómeros.

(2) Preparación de electrolito de polímero de gel para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio

Después de prepararse un electrodo positivo y uno negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, se preparó un conjunto de electrodos mediante apilamiento secuencial del electrodo positivo y el electrodo negativo así preparados con un separador, se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, se inyectó la composición para un electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio según el ejemplo 3 en la carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, y después se almacenó la carcasa de batería secundaria de tipo bolsa a 25 ºC durante 3 días (envejecimiento a temperatura ambiente). Después de eso, se almacenó la carcasa de batería secundaria de tipo bolsa a 60 ºC durante 24 horas (curar la composición para un electrolito de polímero de gel) para preparar una batería secundaria de litio en la que se formó el electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio.

4. Ejemplo 4

Se prepararon un electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se añadieron el 0,15 % en peso del primer oligómero y el 2,85 % en peso del segundo oligómero cuando se preparó una composición para un electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio.

[Ejemplos comparativos]

1. Ejemplo comparativo 1

Se prepararon un electrolito líquido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadieron ni el primer oligómero ni el segundo oligómero a un disolvente orgánico que incluía carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) a una razón en volumen de 3:7, y se añadió $LiPF_6$ de tal manera que una concentración del $LiPF_6$ era de 1,2 M cuando se preparó el electrolito líquido para una batería secundaria de litio.

2. Ejemplo comparativo 2

Se intentó preparar un electrolito líquido para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió $LiPF_6$ de tal manera que una concentración del $LiPF_6$ era de 5,5 M cuando se preparó el electrolito líquido para una batería secundaria de litio, pero, dado que el $LiPF_6$ no se disolvió de manera suficiente en el electrolito, no pudo prepararse el electrolito líquido para una batería secundaria de litio.

3. Ejemplo comparativo 3

Se prepararon un electrolito líquido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió $LiPF_6$ de tal manera que una concentración del $LiPF_6$ era de 1 M cuando se preparó el electrolito líquido para una batería secundaria de litio.

4. Ejemplo comparativo 4

Se prepararon un electrolito líquido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadieron ni el primer oligómero ni el segundo oligómero cuando se preparó el electrolito líquido para una batería secundaria de litio.

5. Ejemplo comparativo 5

Se prepararon un electrolito líquido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió el 0,5 % en peso del primer oligómero solo cuando se preparó el electrolito líquido para una batería secundaria de litio.

6. Ejemplo comparativo 6

Se prepararon un electrolito líquido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió el 0,5 % en peso del segundo oligómero solo cuando se preparó el electrolito líquido para una batería secundaria de litio.

7. Ejemplo comparativo 7

Se prepararon un electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se añadió el 5 % en peso del primer oligómero solo cuando se preparó una composición para un electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio.

8. Ejemplo comparativo 8

Se prepararon un electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se añadió el 5 % en peso del segundo oligómero solo cuando se preparó una composición para un electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio.

[Ejemplos experimentales]

1. Ejemplo experimental 1: Evaluación de la tensión superficial

Se midieron las tensiones superficiales de los electrolitos para una batería secundaria de litio, que se prepararon en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 6. La tensión superficial se midió de manera repetida tres veces o más mediante un método del anillo de Du Nouy usando un tensiómetro. Las tensiones superficiales medidas se presentan en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Tensión superficial (mN/m)
Ejemplo 1	25,7
Ejemplo 2	22,5
Ejemplo comparativo 1	30,8

Ejemplo comparativo 2	No medible
Ejemplo comparativo 3	25,5
Ejemplo comparativo 4	34
Ejemplo comparativo 5	20,1
Ejemplo comparativo 6	31,9

Haciendo referencia a la tabla 1, puede confirmarse que las tensiones superficiales de los ejemplos eran relativamente inferiores a las de los ejemplos comparativos. Con respecto a los ejemplos comparativos 3 y 5, puede confirmarse que las tensiones superficiales se mantuvieron a niveles similares en comparación con las de los ejemplos, pero las conductividades iónicas y las capacidades iniciales fueron inferiores a las de los ejemplos tal como se describirá a continuación.

2. Ejemplo experimental 2: Medición de la conductividad iónica

Se midieron las conductividades iónicas de los electrolitos para una batería secundaria de litio, que se prepararon en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 8.

Con respecto a los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 6, se midieron las conductividades iónicas a temperatura ambiente (25 ºC) y baja temperatura (0 ºC) usando un medidor de conductividad iónica de tipo sonda (sonda: InLab 731, modelo: S470, fabricante: Mettler Toledo).

Se recubrió un sustrato de vidrio conductor de tipo banda con cada una de las composiciones para un electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio que se prepararon en los ejemplos 3 y 4 y los ejemplos comparativos 7 y 8, se curó térmicamente a 65 ºC durante 5 horas y después se secó de manera suficiente. Posteriormente, tras recubrir un electrodo de platino (Pt) circular con un diámetro de 1 mm sobre cada una de las películas usando un método de pulverización en una atmósfera de argón, se midieron las conductividades iónicas a temperatura ambiente (25 ºC) y baja temperatura (0 ºC) usando un método de impedancia de corriente alterna. Se midieron las conductividades iónicas en un intervalo de frecuencia de 0,1 Hz a 100 MHz usando un instrumento de medición VMP3 y 4294A. Las conductividades iónicas medidas se presentan en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Conductividad iónica a temperatura ambiente (25 ºC, mS/cm)	Conductividad iónica a baja temperatura (0 ºC, mS/cm)
Ejemplo 1	11,5	7,2
Ejemplo 2	10,1	6,9
Ejemplo 3	9,5	6,3
Ejemplo 4	9,3	6,2
Ejemplo comparativo 1	8,7	3,9
Ejemplo comparativo 2	No medible	No medible
Ejemplo comparativo 3	7,6	No medible
Ejemplo comparativo 4	10	5,2
Ejemplo comparativo 5	10,4	5,9
Ejemplo comparativo 6	11,2	6,5
Ejemplo comparativo 7	9,2	5,9
Ejemplo comparativo 8	9,0	6,1

Haciendo referencia a la tabla 2, puede confirmarse que las conductividades iónicas a temperatura ambiente de los ejemplos se mantuvieron a niveles superiores o similares a los de los ejemplos comparativos. Con respecto a las conductividades iónicas a baja temperatura, puede confirmarse que los ejemplos tenían valores superiores. Dado que el electrolito del ejemplo comparativo 3 comenzó a congelarse a la baja temperatura, puede confirmarse que era difícil medir la conductividad iónica a la baja temperatura.

3. Ejemplo experimental 3: Medición de la capacidad inicial y resistencia

Después de realizarse la formación con cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 8 a una corriente de 14 mA (tasa de 0,1 C), se repitió tres veces una carga a corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 47 mA (0,33 C, punto de corte de 0,05 C) hasta 4,2 V y descarga a CC a 47 mA (0,33 C) hasta 3 V. En este caso, se midió la 3ª capacidad de descarga como capacidad inicial.

Tras la medición de la capacidad inicial, se registró una caída de tensión generada cuando cada una de las baterías secundarias de litio completamente cargadas se descargó a una corriente de 350 mA (2,5 C) durante 10 segundos a temperatura ambiente (25 ºC) y se midió un valor de resistencia de DC calculado usando R=V/I (ley de Ohm) como resistencia inicial. En este caso, los resultados de las capacidades iniciales y resistencias iniciales medidas se presentan en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Capacidad inicial (Ah)	Resistencia inicial (Ohm)
Ejemplo 1	2,02	38
Ejemplo 2	2,01	40
Ejemplo 3	2,02	44
Ejemplo 4	2,01	45
Ejemplo comparativo 1	1,99	42
Ejemplo comparativo 2	No medible	No medible
Ejemplo comparativo 3	No medible	No medible
Ejemplo comparativo 4	1,96	48
Ejemplo comparativo 5	1,95	52
Ejemplo comparativo 6	1,94	55
Ejemplo comparativo 7	1,92	51
Ejemplo comparativo 8	1,93	49

Haciendo referencia a la tabla 3, puede confirmarse que las capacidades iniciales de los ejemplos eran superiores a las de los ejemplos comparativos. Con respecto al ejemplo comparativo 3 en el que la concentración de la sal de litio era de 1 M, dado que la batería secundaria de litio no funcionaba de manera apropiada, puede confirmarse que era difícil medir la capacidad inicial y resistencia inicial.

4. Ejemplo experimental 4: Evaluación de la retención de capacidad a temperatura ambiente

Después de realizarse la formación con cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 8 a una corriente de 14 mA (tasa de 0,1 C), se estableció la capacidad de descarga en este caso como capacidad inicial. Después de eso, se realizó una carga a CC/CV a 47 mA (0,33 C, punto de corte de 0,05 C) hasta 4,2 V y descarga a CC a 47 mA (0,33 C) hasta 3 V 200 veces a temperatura ambiente (25 ºC), respectivamente. Después de eso, se compararon la 200ª capacidad de descarga y la capacidad inicial para calcular la retención de capacidad a temperatura ambiente, y los resultados de lo mismo se presentan en la tabla 4.

[Tabla 4]

	Retención de capacidad a temperatura ambiente (%)
Ejemplo 1	92
Ejemplo 2	92
Ejemplo 3	94
Ejemplo 4	93
Ejemplo comparativo 1	88
Ejemplo comparativo 2	No medible
Ejemplo comparativo 3	No medible
Ejemplo comparativo 4	87
Ejemplo comparativo 5	89
Ejemplo comparativo 6	89
Ejemplo comparativo 7	90
Ejemplo comparativo 8	92

Haciendo referencia a la table 4, puede confirmarse que las retenciones de capacidad a temperatura ambiente de los ejemplos eran iguales o superiores a las de los ejemplos comparativos. En este caso, dado que las capacidades iniciales de los ejemplos eran superiores a las de los ejemplos comparativos, puede confirmarse que los ejemplos pueden mantener capacidades superiores a tasas de retención superiores.

5. Ejemplo experimental 5: Evaluación de la seguridad a alta temperatura (prueba de caja caliente)

Se realizaron pruebas en las que se cargaron completamente las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 8 hasta un estado de carga (SOC) del 100 % y después se dejaron reposar respectivamente las baterías secundarias de litio a 150 ºC durante 4 horas para confirmar la presencia de ignición y el tiempo de inicio de la ignición. Los resultados de lo mismo se presentan en la tabla 5 a continuación.

[Tabla 5]

	Presencia de ignición	Tiempo de inicio de la ignición (minutos)
Ejemplo 1	×	
Ejemplo 2	×	
Ejemplo 3	×	
Ejemplo 4	×	
Ejemplo comparativo 1	○	10 <
Ejemplo comparativo 2	No medible	No medible
Ejemplo comparativo 3	No medible	No medible
Ejemplo comparativo 4	○	60
Ejemplo comparativo 5	×	
Ejemplo comparativo 6	×	
Ejemplo comparativo 7	×	
Ejemplo comparativo 8	○	90

Haciendo referencia a la tabla 5, puede confirmarse que no se produjo ignición en ninguno de los ejemplos.

6. Ejemplo experimental 6: Evaluación de propiedades de autoextinción (valor de tiempo de autoextinción; valor de SET)

Se pesó 1 g de cada uno de los electrolitos para una batería secundaria de litio preparados en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 8 y se prepararon. Se evaluaron las propiedades de autoextinción mediante un método de medición del tiempo hasta que se extinguió el fuego después de prender cada uno de los electrolitos, y los resultados de lo mismo se presentan en la tabla 6.

[Tabla 6]

	Valor de SET (s)
Ejemplo 1	10 <
Ejemplo 2	10 <
Ejemplo 3	10 <
Ejemplo 4	10 <
Ejemplo comparativo 1	100
Ejemplo comparativo 2	No medible
Ejemplo comparativo 3	De 20 a 30
Ejemplo comparativo 4	De 10 a 20
Ejemplo comparativo 5	10 <
Ejemplo comparativo 6	10 <
Ejemplo comparativo 7	10 <
Ejemplo comparativo 8	10 <

Haciendo referencia a la tabla 6, puede confirmarse que el fuego se extinguió dentro del plazo de 10 segundos para todos los ejemplos.

7. Ejemplo experimental 7: Medición de la aparición de gelificación previa

Se alojó cada una de las composiciones para un electrolito de polímero de gel para una batería secundaria de litio, que se prepararon en los ejemplos 3 y 4 y los ejemplos comparativos 7 y 8, en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa y después se almacenaron a temperatura ambiente (25 ºC) durante 3 días para realizar un envejecimiento a temperatura ambiente. Después de eso, se realizó un análisis de RMN (dispositivo de RMN de Bruker de 700 MHz, ^{1}H-RMM, disolvente: acetona-d6) con cada una de las composiciones para un electrolito de polímero de gel antes/después del envejecimiento a temperatura ambiente para medir un área de un pico correspondiente a doble enlace de acrilato incluido antes/después del envejecimiento a temperatura ambiente. Después de eso, se comparó cada una de las áreas de pico para medir un grado de gelificación previa, y los resultados de lo mismo se presentan en la tabla 7.

[Tabla 7]

	Gelificación previa (%)
Ejemplo 3	10 <
Ejemplo 4	10 <
Ejemplo comparativo 7	10 <
Ejemplo comparativo 8	40

La gelificación previa es un fenómeno debido a una reacción entre oligómeros en un procedimiento de humectación de electrolito, tal como envejecimiento a temperatura ambiente, una etapa antes de someterse a un procedimiento de curado para formar un electrolito de polímero de gel, en la que se trata de una clase de reacción secundaria que impide que el electrolito de polímero de gel se forme de manera uniforme. Por tanto, haciendo referencia a la tabla 7, con respecto a los ejemplos, puede confirmarse que la gelificación previa no avanzó relativamente en comparación con los ejemplos comparativos. Sin embargo, con respecto al ejemplo comparativo 7, el grado de gelificación previa fue similar a los de los ejemplos, pero puede confirmarse que la capacidad inicial y la retención de capacidad a temperatura ambiente de la batería del ejemplo comparativo 7 eran inferiores a las de los ejemplos haciendo referencia a los datos experimentales.

REIVINDICACIONES

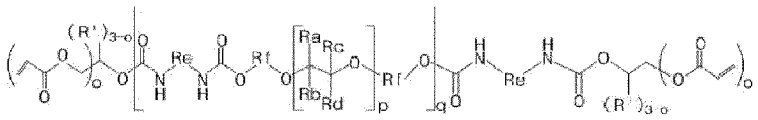
1. Electrolito para una batería secundaria de litio, comprendiendo el electrolito:

una sal de litio que tiene una concentración de 1,6 M a 5 M;

una mezcla de oligómeros que incluye un primer oligómero representado por la fórmula 1a o la fórmula 1b y un segundo oligómero representado por la fórmula 2a o la fórmula 2b; y

un disolvente orgánico:

[Fórmula 1a]



en el que, en la fórmula 1a,

R_a, R_b, R_c y R_d son, cada uno independientemente, un elemento de flúor o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está sustituido con un elemento de flúor,

R_e es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R_f es un grupo alquileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un elemento de flúor,

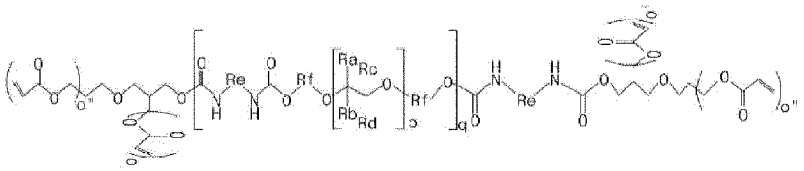
R' es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

o es un número entero de 1 a 3,

p es un número entero de 1 a 50, y

q es un número entero de 1 a 15;

[Fórmula 1b]



en el que, en la fórmula 1b,

R_a, R_b, R_c y R_d son, cada uno independientemente, un elemento de flúor o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está sustituido con un elemento de flúor,

R_e es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R_f es un grupo alquileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un elemento de flúor,

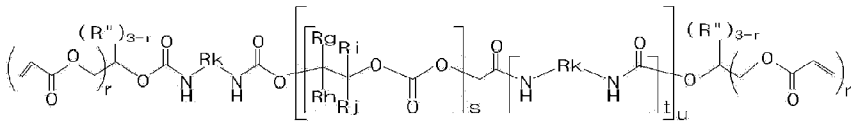
o' es un número entero de 1 a 2,

o" es un número entero de 1 a 3,

p es un número entero de 1 a 50, y

q es un número entero de 1 a 15;

[Fórmula 2a]



en el que, en la fórmula 2a,

R_g, R_h, R_i y R_j son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R_k es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R" es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

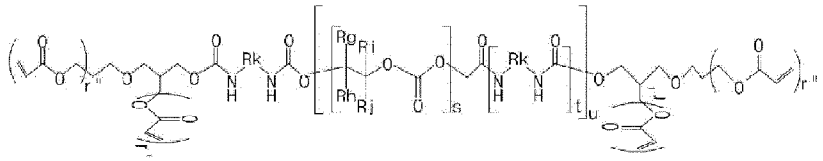
r es un número entero de 1 a 3,

s es un número entero de 1 a 50,

t es un número entero de 1 a 20, y

u es un número entero de 1 a 10;

[Fórmula 2b]



en el que, en la fórmula 2b,

R_g, R_h, R_i y R_j son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R_k es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

r' es un número entero de 1 a 2,

r" es un número entero de 1 a 3,

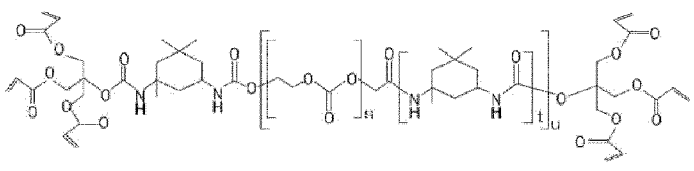
s es un número entero de 1 a 50,

t es un número entero de 1 a 20, y

u es un número entero de 1 a 10.

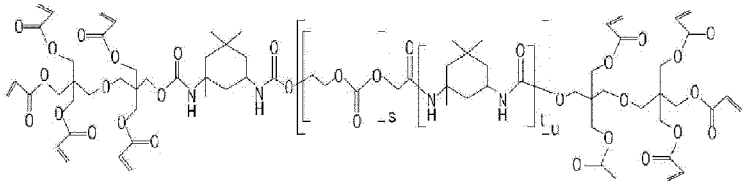
2. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el segundo oligómero es un oligómero representado por la fórmula 2a-1 o la fórmula 2b-1:

[Fórmula 2a-1]



en el que, en la fórmula 2a-1, s es un número entero de 1 a 50, t es un número entero de 1 a 20, y u es un número entero de 1 a 10;

[Fórmula 2b-1]



en el que, en la fórmula 2b-1, s es un número entero de 1 a 50, t es un número entero de 1 a 20, y u es un número entero de 1 a 10.

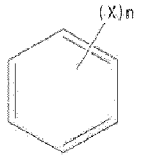
3. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la concentración de la sal de litio está en un intervalo de 1,6 M a 4 M.

4. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la concentración de la sal de litio está en un intervalo de 1,6 M a 3 M.

5. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además un compuesto de benceno halogenado representado por la fórmula 3,

en el que el compuesto de benceno halogenado representado por la fórmula 3 está incluido en una cantidad de 0,01 partes en peso o más a menos de 50 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio:

[Fórmula 3]



en el que, en la fórmula 3, X es al menos un elemento de halógeno seleccionado del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl) y bromo (Br), y n es un número entero de 1 a 3.

6. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es un electrolito líquido.

7. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en el que la mezcla de oligómeros está incluida en una cantidad de 0,01 partes en peso a 1 parte en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio.

8. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en el que el primer oligómero y el segundo oligómero se mezclan en una razón en peso de (de 10 a 50):(de 50 a 90).

9. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el electrolito para una batería secundaria de litio es un electrolito de polímero de gel.

10. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en el que la mezcla de oligómeros está incluida en una cantidad de 2 partes en peso a 10 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio.

11. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en el que el primer oligómero y el segundo oligómero se mezclan en una razón en peso de (de 1 a 50):(de 50 a 99).

12. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 9, que comprende además un iniciador de la polimerización.