

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 191**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 50/446 (2011.01)

H01M 50/449 (2011.01)

H01M 50/451 (2011.01)

H01M 50/46 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2019 PCT/KR2019/000722**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.07.2019 WO19143155**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2019 E 19741257 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024 EP 3703158**

54 Título: **Separador para batería secundaria y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

18.01.2018 KR 20180006795

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

30.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHIN, WON KYUNG;
AHN, KYOUNG HO;
LEE, CHUL HAENG y
LEE, JAE WON**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 980 191 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

Separador para batería secundaria y batería secundaria de litio que incluye el mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio que incluye un separador para una batería secundaria, y más particularmente, a una batería secundaria de litio que incluye un separador para una batería secundaria capaz de mejorar el rendimiento y la seguridad de la batería secundaria de litio tal como se define en las reivindicaciones.

Antecedentes de la técnica

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

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

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

En general, una batería secundaria de litio se fabrica usando un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre ellos y un electrolito que es un medio de transferencia de iones de litio.

Entre esos, el separador es un material inerte que no participa en una reacción electroquímica. Sin embargo, el separador proporciona una trayectoria a través de la cual se mueve el ion de litio de manera que se hace funcionar una batería, y es un material que separa el contacto físico entre el ánodo y el cátodo. El separador es uno de los materiales clave que tiene un impacto significativo sobre el rendimiento y la estabilidad de la batería.

Los métodos para preparar un separador se clasifican en tipo húmedo y tipo seco. El método de preparación de tipo húmedo es un método en el que se mezclan un material polimérico y una cera de bajo peso molecular para extruir una película a alta temperatura y, usando un disolvente, la cera se extrae para formar una estructura microporosa. El método de preparación tipo seco es un método en el que, únicamente mediante estiramiento físico y tratamiento térmico sin usar cera, se forman poros en una estructura multicapa en la que se unen dos o tres capas de películas usando polietileno (PE) y polipropileno (PP).

Mientras tanto, la batería secundaria de litio puede calentarse fácilmente debido a la energía cinética generada mientras se repite la carga/descarga, y el separador es vulnerable a tal calor. En particular, un separador que usa polietileno (PE) comienza a fundirse a aproximadamente 130 °C, lo que puede provocar un fenómeno de "apagado" en el que los poros se cierran, y se funde completamente a 150 °C o más, lo que puede provocar una fusión debido a que no se evita un cortocircuito interno.

Para superar tales limitaciones, en los últimos años se han realizado estudios para mejorar la durabilidad, como el uso de un método de recubrimiento por inmersión en el que se recubren partículas inorgánicas y un aglutinante polimérico sobre la superficie de un separador.

Mientras tanto, en una batería secundaria típica, se ha usado principalmente un electrolito líquido, particularmente un electrolito líquido orgánico conductor iónico en el que se disuelve una sal en un disolvente orgánico no acuoso.

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

En general, se sabe que la seguridad de una batería se aumenta en el orden de electrolito líquido < electrolito de polímero en gel < electrolito de polímero sólido, mientras que el rendimiento de la batería se disminuye. Se sabe que el electrolito de polímero sólido tiene un rendimiento de batería bajo y, por tanto, no está disponible comercialmente.

Por otro lado, el electrolito de polímero en gel es excelente en cuanto a seguridad electroquímica y, por tanto, es capaz de mantener constante el grosor de una batería, y debido a la adhesión inherente al gel, la adhesión entre un electrodo y el electrolito es excelente, de modo que puede fabricarse una batería de película delgada. Por tanto, en los últimos años se ha usado ampliamente un electrolito de polímero en gel.

Sin embargo, cuando se usa un separador que tiene una capa de recubrimiento que incluye un electrolito de polímero en gel y partículas inorgánicas, la adhesión entre la capa de recubrimiento y el electrolito es baja, de modo que se deterioran la estabilidad y el rendimiento de una batería secundaria.

Por tanto, es necesario desarrollar un separador para batería secundaria de litio, teniendo el separador una excelente adhesión a un electrolito de polímero en gel y al mismo tiempo una excelente durabilidad, de modo que puedan mejorarse las propiedades de seguridad, capacidad y vida útil de una batería.

(Documento de patente 1) Publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2015-0131513. El documento US 2017/133654 A1 se refiere a un separador para una batería recargable y una batería de litio recargable que incluye el mismo. El documento WO2017039109 describe un separador que comprende una base porosa y una capa de recubrimiento que comprende un aglutinante de poliacrilato de poliuretano y partículas inorgánicas tratadas superficialmente con un grupo funcional capaz de reaccionar con el aglutinante.

El documento XP029250490 describe partículas de SiO₂ funcionalizadas con vinilo y un aglutinante orgánico de P(VdF-co-HFP) recubierto en ambos lados de una base de PE porosa. El separador se hace reaccionar con el precursor de electrolito en gel TEGDA, que incluye grupos acrilato. El documento US 2010/221965 A1 se refiere a una suspensión para formar una capa aislante adecuada para el constituyente de un separador para un dispositivo electroquímico, un separador para un dispositivo electroquímico que tiene una capa aislante formada a partir de la suspensión y un método para producir el separador, y un dispositivo electroquímico que incluye el separador. El documento EP 3 203 565 A1 se refiere a un electrolito de polímero en gel y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un separador capaz de aumentar la adhesión a un electrolito de polímero en gel, mejorando de ese modo las propiedades de salida y la seguridad de una batería, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un electrolito de polímero en gel dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y el separador y formado polimerizando un oligómero que contiene un grupo (met)acrilato, en la que una red polimérica en una estructura tridimensional se forma mediante una reacción de polimerización entre el aglutinante orgánico incluido en el separador y que contiene un grupo etilénicamente insaturado y el oligómero que contiene un grupo (met)acrilato;

en la que el separador comprende:

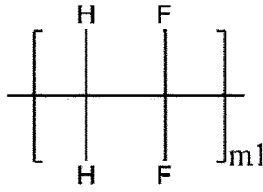
un sustrato; y

una capa de recubrimiento formada sobre la superficie del sustrato, en la que

la capa de recubrimiento incluye un aglutinante orgánico y partículas inorgánicas, y

el aglutinante orgánico contiene un grupo etilénicamente insaturado situado en una porción de extremo o una porción lateral de la cadena principal de un polímero que incluye una unidad representada por las fórmulas X-1 o X-2:

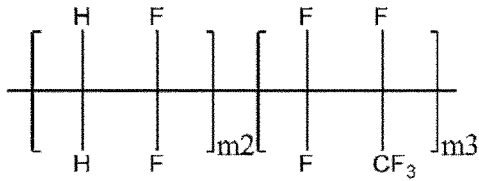
[Fórmula X-1]



en la fórmula X-1, m1 es un número entero de 1 a 100,

5

[Fórmula X-2]



en la fórmula X-2, m2 y m3 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 100.

10

Efectos ventajosos

Un separador según la presente invención incluye un aglutinante orgánico que contiene un grupo etilénicamente insaturado en una capa de recubrimiento, de modo que el aglutinante orgánico de la capa de recubrimiento del separador y un oligómero incluido en una composición de electrolito de polímero en gel se someten a una reacción de polimerización para mejorar la adhesión entre el separador y un electrolito de polímero en gel, mejorando de ese modo el rendimiento y la seguridad de una batería secundaria de litio.

15

Mejor modo para llevar a cabo la invención

20

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

Se entenderá que las expresiones o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán con el significado definido en los diccionarios de uso común. Se entenderá además que debe interpretarse que las expresiones o términos tienen un significado que sea coherente con su significado en el contexto de la técnica pertinente y la idea técnica de la invención, basado en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las expresiones o términos para explicar mejor la invención.

25

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

30

Se entenderá además que los términos "incluyen", "comprenden" o "tienen", cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos.

35

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

40

En la presente memoria descriptiva, el peso molecular promedio en peso puede referirse a un valor de conversión para un poliestireno convencional medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) y, a menos que se especifique lo contrario, el peso molecular puede referirse al peso molecular promedio en peso. En este momento, el peso molecular promedio en peso puede medirse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Por ejemplo, se prepara una muestra de una concentración predeterminada y se estabiliza un dispositivo del sistema de medición por GPC Alliance 4. Cuando el dispositivo se estabiliza, se inyectan una muestra patrón y la muestra en el dispositivo para obtener un cromatograma, y se calcula el peso molecular promedio en peso según un método de análisis (sistema: Alliance 4, columna: Ultrahidrogel lineal x 2, eluyente: tampón fosfato NaNO₃ pH 7,0 0,1 M, velocidad de flujo: 0,1 ml/min, temperatura: 40 °C, inyección: 100 µl).

45

50

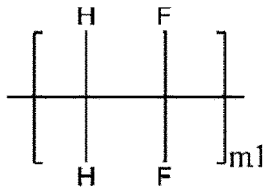
Separador para batería secundaria

Un separador para una batería secundaria según la presente invención incluye un sustrato y una capa de

recubrimiento formada sobre la superficie del sustrato, en el que la capa de recubrimiento incluye un aglutinante orgánico y partículas inorgánicas, y el aglutinante orgánico contiene un grupo etilénicamente insaturado situado en una porción de extremo o una porción lateral de la cadena principal de un polímero que incluye una unidad representada por las fórmulas X-1 o X-2:

5

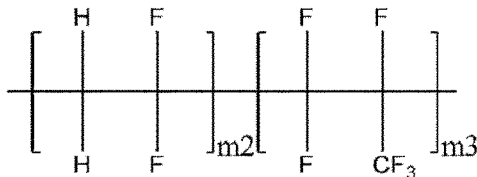
[Fórmula X-1]



en la fórmula X-1, m1 es un número entero de 1 a 100,

10

[Fórmula X-2]



en la fórmula X-2, m2 y m3 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 100.

15

El grosor del separador puede ser de 0,1 a 20 μm , preferiblemente de 0,5 a 20 μm , más preferiblemente de 1,0 a 20 μm . Cuando el grosor del separador está en el intervalo anterior, se evita que aumente la resistencia en una batería y puede mantenerse facilitado el movimiento de los iones de litio. Por tanto, es deseable que el grosor del separador esté en el intervalo anterior.

20

El sustrato puede ser un sustrato poroso, y cualquier sustrato poroso puede usarse sin limitación particular siempre que sea utilizable como material separador de un dispositivo electroquímico. Los ejemplos de tal sustrato poroso pueden incluir un material textil no tejido o una película polimérica porosa formada por al menos una de resinas poliméricas tales como poliolefina, polietileno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliacetato, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, óxido de poloxileno, poli(sulfuro de fenileno) y poli(naftaleno de etileno), o un producto laminado de dos o más de los mismos, pero no se limitan particularmente a los mismos.

25

30

La capa de recubrimiento tiene como objetivo mejorar la durabilidad de un sustrato separador y se forma sobre la superficie del sustrato e incluye un aglutinante orgánico y partículas inorgánicas. En este momento, el aglutinante orgánico incluye un grupo etilénicamente insaturado.

35

Normalmente, para mejorar la durabilidad y conductividad de un separador, se recubren partículas inorgánicas y similares sobre la superficie de un sustrato y se usan. Sin embargo, las partículas inorgánicas no reaccionan con un electrolito, de modo que la adhesión entre el electrolito y el separador se deteriora, y existen problemas de seguridad porque se induce el cortocircuito interno de una batería y similares.

40

El separador según la presente invención tiene una capa de recubrimiento que usa partículas inorgánicas y un aglutinante orgánico juntos, y el aglutinante orgánico contiene un grupo etilénicamente insaturado. El aglutinante orgánico que incluye un grupo etilénicamente insaturado puede someterse a una polimerización por radicales con un oligómero incluido en una composición para un electrolito de polímero en gel.

45

Más específicamente, la composición para un electrolito de polímero en gel incluye un oligómero que contiene un grupo (met)acrilato, y el grupo funcional es un grupo funcional que puede someterse a una reacción de polimerización por radicales con el grupo etilénicamente insaturado contenido en el aglutinante orgánico. Por tanto, el oligómero y el aglutinante orgánico pueden acoplarse a través de una reacción de polimerización por radicales durante un procedimiento de curado de la composición para un electrolito de polímero en gel y formar una red polimérica en una estructura tridimensional, mejorando de ese modo la adhesión entre el separador y el electrolito de polímero en gel. En este momento, cuando se mejora la adhesión entre el separador y el electrolito de polímero en gel, se reduce la resistencia interna de una batería y se mejoran las propiedades de transferencia de iones de litio. Por tanto, pueden mejorarse las propiedades de salida y las propiedades de vida útil de la batería.

50

Además, cuando se mejora la adhesión entre el separador y el electrolito de polímero en gel, se mejora la resistencia mecánica de una batería secundaria, de modo que se evita el cortocircuito interno de una batería incluso bajo choque externo, y se evita la fuga térmica o la ignición de modo que también pueda mejorarse la seguridad de la batería.

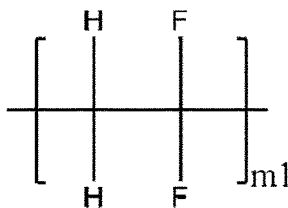
5 El aglutinante orgánico contiene un grupo etilénicamente insaturado. Por ejemplo, el grupo etilénicamente insaturado puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo acriloxilo y un grupo metacriloxilo.

10 Mientras tanto, el aglutinante orgánico puede incluir además una unidad que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquileo que tiene al menos uno de sus elementos halógenos (F, Cl, Br, I) sustituido, un grupo óxido de alquileo, un grupo óxido de alquileo que tiene al menos uno de sus elementos halógenos (F, Cl, Br, I) sustituido, un grupo imida y celuloide.

15 En este momento, el grupo etilénicamente insaturado está situado en una porción de extremo de una cadena principal polimérica o en una porción lateral de una cadena principal polimérica que se compone de las unidades, y no se especifica el número o posición de los grupos funcionales unidos.

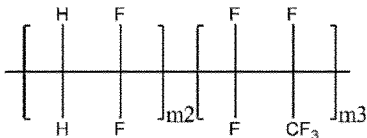
20 Por ejemplo, una unidad que contiene un grupo alquileo que tiene al menos uno de los elementos halógeno sustituido está representada por al menos una seleccionada de las unidades representadas por las fórmulas X-1 y X-2 a continuación.

[Fórmula X-1]



25 En la fórmula X-1, m1 es un número entero de 1 a 100.

[Fórmula X-2]



30 En la fórmula X-2, m2 y m3 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 100.

35 Específicamente, un compuesto usado como aglutinante orgánico es un compuesto que tiene un grupo etilénicamente insaturado sustituido en una porción de extremo de una cadena principal polimérica o una porción lateral de la cadena principal polimérica formada por al menos una unidad seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas X-1 a X-2.

40 Por ejemplo, un polímero o copolímero que incluye las unidades representadas por las fórmulas X-1 a X-2 normalmente se forma mediante una reacción de polimerización por radicales libres o similar. En este momento, al final de la reacción de polimerización, un grupo funcional, un grupo hidroxilo, un grupo óxido de alquilo y un grupo alquilo o similar que incluye un elemento halógeno se une a una porción de extremo o una porción lateral de una cadena principal que constituye un polímero o un copolímero realizando una ocupación de los centros activos de modo que no se produzca más reacción de polimerización.

45 Por ejemplo, cuando una porción de extremo se procesa con un grupo funcional que incluye un elemento halógeno, puede usarse un compuesto halógeno tal como cloruro de sodio (NaCl) como agente de ocupación de los centros activos. Sin embargo, la presente invención no se limita al método anterior, y el tipo de agente de ocupación de los centros activos tampoco se limita al material anterior.

50 Específicamente, cuando un grupo funcional y similares que incluyen un elemento halógeno se sitúan en la porción de extremo o en la porción lateral, el grupo funcional puede hacerse reaccionar con un compuesto de (met)acrilato o un compuesto vinílico. Mediante la reacción, puede prepararse un aglutinante orgánico que tiene el elemento halógeno con un grupo etilénicamente insaturado tal como un grupo (met)acriloxilo o un grupo vinilo.

5 El aglutinante orgánico puede incluirse en una cantidad de 1 parte en peso a 80 partes en peso, preferiblemente de 5 partes en peso a 60 partes en peso, más preferiblemente de 5 partes en peso a 40 partes en peso basado en 100 partes en peso de la capa de recubrimiento. Cuando el aglutinante orgánico se incluye en el intervalo anterior, puede evitarse la desintercalación de las partículas inorgánicas incluidas en la capa de recubrimiento y puede proporcionarse un separador para una batería secundaria cuyas propiedades mecánicas se mejoran.

10 Las partículas inorgánicas forman un volumen intersticial entre las partículas y, por tanto, forman poros de una microunidad y, al mismo tiempo, sirven como una especie de espaciador capaz de mantener una forma física. Además, las partículas inorgánicas pueden transferir y mover iones de litio y, por tanto, pueden mejorar la conductividad de los iones de litio. En este momento, pueden formarse poros de una microunidad controlando el tamaño y el contenido de las partículas inorgánicas y la composición de las partículas inorgánicas y un polímero. Además, pueden controlarse el tamaño y la porosidad de los poros.

15 Las partículas inorgánicas pueden ser partículas inorgánicas normalmente usadas en la técnica. Por ejemplo, las partículas inorgánicas pueden incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti, Zr, Sn, Ce, Mg, Ca, Zn, Y, Pb, Ba, Hf y Sr, y preferiblemente, pueden incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti y Zr.

20 Más específicamente, los ejemplos de partículas inorgánicas pueden incluir SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , CaO , ZnO , Y_2O_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{(1-a)}\text{La}_a\text{Zr}_{(1-b)}\text{Ti}_b\text{O}_3$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, PLZT), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), BaTiO_3 , HfO_2 (hafnia), SrTiO_3 , y similares, y los materiales inorgánicos enumerados anteriormente se caracterizan porque las propiedades físicas de los mismos no cambian incluso a una temperatura alta de 200 °C o superior. Más preferiblemente, la partícula inorgánica puede incluir al menos un material orgánico seleccionado del grupo que consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .

25 Las partículas inorgánicas pueden incluirse en una cantidad de 20 partes en peso a 99 partes en peso, preferiblemente de 40 partes en peso a 95 partes en peso, más preferiblemente de 60 partes en peso a 90 partes en peso basado en 100 partes en peso de la capa de recubrimiento. Cuando las partículas inorgánicas se incluyen en el intervalo anterior, puede evitarse la desintercalación de las partículas inorgánicas de la capa de recubrimiento y puede mejorarse la durabilidad del separador para una batería secundaria.

<Fabricación de batería secundaria de litio>

35 A continuación se describirá una batería secundaria de litio según la presente invención. Una batería secundaria de litio según aún otra realización de la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y que incluye una capa de recubrimiento, y un electrolito de polímero en gel dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y el separador.

40 El electrodo positivo puede prepararse recubriendo una suspensión de material activo de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente sobre un colector de corriente de electrodo positivo.

45 El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido o aluminio o acero inoxidable tratado superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata y similares.

50 El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar reversiblemente litio y, específicamente, puede incluir un óxido metálico compuesto de litio que contiene uno o más metales tales como cobalto, manganeso, níquel o aluminio, y litio. Más específicamente, el óxido metálico compuesto de litio puede ser un óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), un óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (en la que $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (en la que $0 < Z < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$ (en la que $0 < Y < 1$), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (en la que $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (en la que $0 < Z < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (en la que $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_4$ (en la que $0 < p < 2$, $0 < q < 2$, $0 < r < 2$, $p+q+r=2$), etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{M}_s)\text{O}_2$ (en la que M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, y p, q, r, y s son cada uno una fracción atómica de elementos independientes, y $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $0 < s < 1$, $p+q+r+s=1$), etc.) y similares, y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

65 Entre estos, debido al hecho de que pueden aumentarse las propiedades de capacidad y la estabilidad de una batería, el óxido metálico compuesto de litio puede ser LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , un óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, etc.), y similares. Cuando se considera un

efecto de mejora notable según el control del tipo y la razón del contenido de los elementos constituyentes que forman un óxido metálico compuesto de litio, el óxido metálico compuesto de litio puede ser $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, y similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

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

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

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

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

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

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

55 Los ejemplos del material activo de electrodo negativo pueden incluir uno o dos o más tipos de materiales activos negativos seleccionados del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial, un material carbonoso; un metal (Me) tal como un óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; una aleación que se compone de metales (Me); un óxido (MeO_x) del metal (Me); y un material compuesto del metal (Me) y carbono.

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

65 Las descripciones del aglutinante, agente conductor y disolvente son las mismas que las descritas anteriormente y,

por tanto, se omitirán descripciones detalladas de los mismos.

5 El separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo e incluye una capa de recubrimiento que incluye un aglutinante orgánico y partículas inorgánicas. La capa de recubrimiento se sitúa sobre una superficie enfrentada a un electrolito de polímero en gel. Las descripciones de la capa de recubrimiento y el electrolito son las mismas que las descritas anteriormente y, por tanto, se omitirán descripciones detalladas de los mismos.

10 El electrolito de polímero en gel está dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y el separador y se forma polimerizando un oligómero que contiene un grupo (met)acrilato. Cuando se usa el oligómero que contiene un grupo (met)acrilato, se produce una reacción de polimerización por radicales con el aglutinante orgánico que contiene el grupo etilénicamente insaturado incluido en la capa de recubrimiento para formar una red polimérica de estructura tridimensional.

15 Por ejemplo, el oligómero puede incluir además un grupo oxialquileo. Específicamente, el oligómero puede estar representado por la fórmula 1 a continuación.

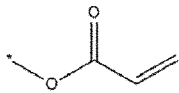
[Fórmula 1]
A-C₁-A'

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

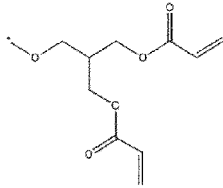
25 Específicamente, las unidades A y A' son, cada una, una unidad que incluye un grupo (met)acrilato de modo que un oligómero puede polimerizarse para formar un polímero. Cuando se incluye el grupo (met)acrilato, se produce una reacción de polimerización con el aglutinante orgánico que contiene el grupo etilénicamente insaturado para formar una red polimérica. Las unidades A y A' pueden derivarse a partir de un monómero que incluye (met)acrilato o ácido (met)acrílico monofuncional o polifuncional.

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

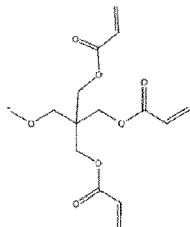
[Fórmula A-1]



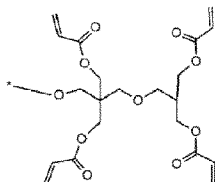
35 [Fórmula A-2]



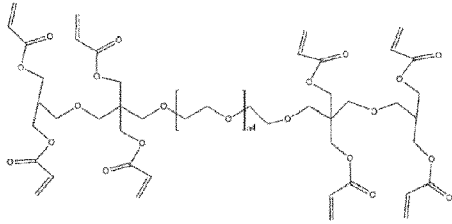
[Fórmula A-3]



40 [Fórmula A-4]



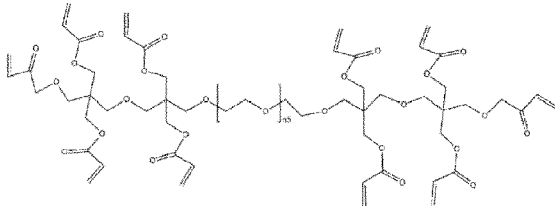
[Fórmula 1-4]



En la fórmula 1-4, n₄ es un número entero de 1 a 20.000.

5

[Fórmula 1-5]



En la fórmula 1-5, n₅ es un número entero de 1 a 20.000.

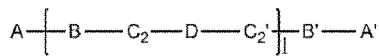
10

En la fórmula 1-1 a la fórmula 1-5, n₁ a n₅ son cada uno independientemente un número entero de 1 a 20.000, preferiblemente un número entero de 1 a 10.000, y más preferiblemente un número entero de 1 a 5.000.

En otro ejemplo, el oligómero puede estar representado por la fórmula 2 a continuación.

15

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, A y A' son cada uno independientemente una unidad que contiene un grupo (met)acrilato, que son la misma tal como se describió anteriormente, B y B' son cada uno independientemente una unidad que contiene un grupo amida, C₂ y C₂' son cada uno independientemente una unidad que contiene un grupo oxalquileno, D es una unidad que contiene un grupo siloxano, y l es un número entero de 1 a 200.

20

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

25

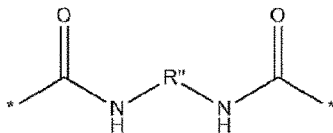
Además, B y B' son cada uno independientemente una unidad que contiene un grupo amida, que controlan las propiedades de transferencia de iones e imparten propiedades mecánicas en la implementación de un electrolito de polímero.

30

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

35

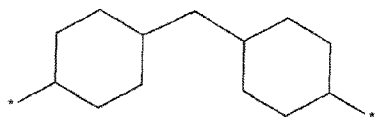
[Fórmula B-1]



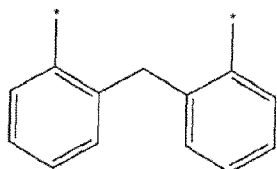
En la fórmula B-1, R' es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquileno lineal o no lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileno sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo bicicloalquileno sustituido o no sustituido que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

40

[Fórmula Rⁿ-1]



[Fórmula Rⁿ-2]



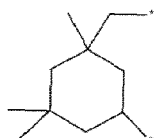
5

En otro ejemplo, en la fórmula B-1,

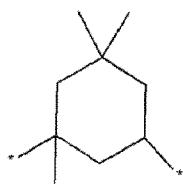
Rⁿ puede incluir al menos una de las unidades representadas por las fórmulas Rⁿ-3 a Rⁿ-8 a continuación.

10

[Fórmula Rⁿ-3]

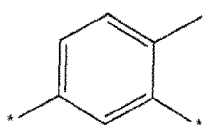


[Fórmula Rⁿ-4]



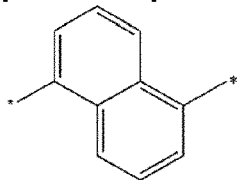
15

[Fórmula Rⁿ-5]

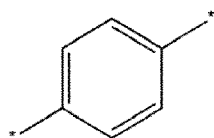


20

[Fórmula Rⁿ-6]

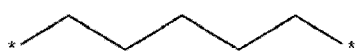


[Fórmula Rⁿ-7]



25

[Fórmula Rⁿ-8]



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

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

[Fórmula C₂-1]



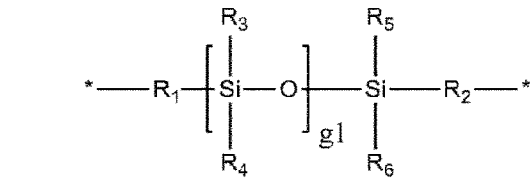
En la fórmula C₂-1, R' es un grupo alquileno de tipo lineal o de tipo ramificado sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y k2 es un número entero de 1 a 30.

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

Además, la unidad D contiene un grupo siloxano y es para controlar las propiedades mecánicas y la afinidad por el separador. Específicamente, puede formarse en la red polimérica una estructura para garantizar la flexibilidad en una región distinta de la región de una estructura rígida debido a un enlace amida.

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

[Fórmula D-1]

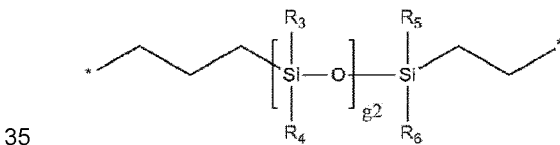


En la fórmula D-1, R₁ y R₂ son grupos alquileno lineales o no lineales que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, R₃, R₄, R₅, y R₆ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, y g1 es un número entero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

30 Mientras tanto, g1 puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 300, más preferiblemente de 1 a 200.

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

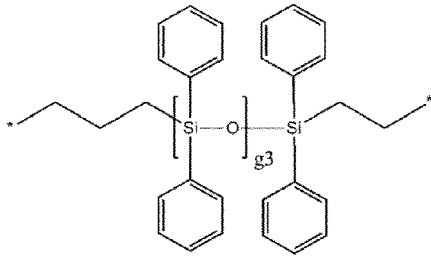
[Fórmula D-2]



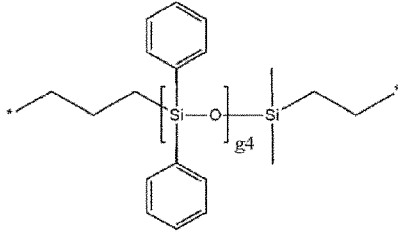
En la fórmula D-2, R₃, R₄, R₅, y R₆ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, y g2 puede ser un número entero de 1 a 400, preferiblemente un número entero de 1 a 300, más preferiblemente un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

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

[Fórmula D-3]



[Fórmula D-4]

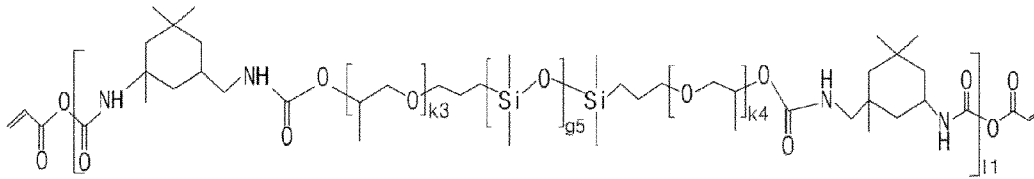


- 5 En las fórmulas D-3 y D-4, g3 y g4 pueden ser cada uno independientemente un número entero de 1 a 400, preferiblemente un número entero de 1 a 300, y más preferiblemente un número entero de 1 a 200.

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

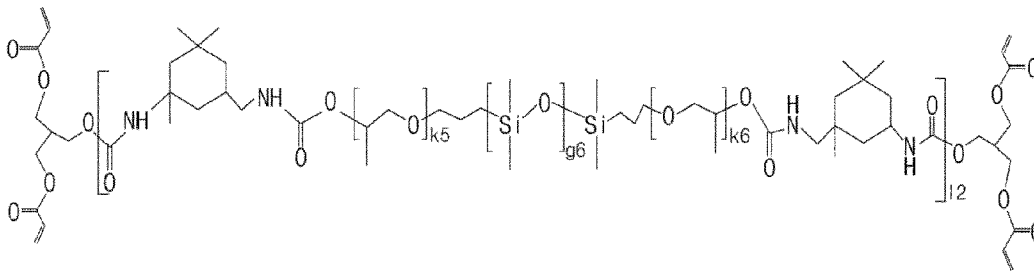
10

[Fórmula 2-1]



- 15 En la fórmula 2-1, k3 y k4 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, y g5 es un número entero de 1 a 400. l1 es un número entero de 1 a 200.

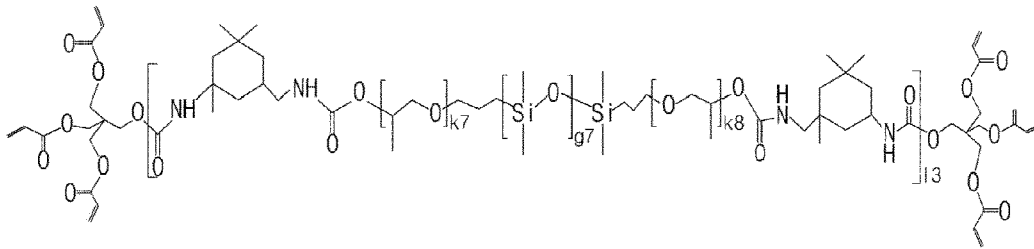
[Fórmula 2-2]



20

En la fórmula 2-2, k5 y k6 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, y g6 es un número entero de 1 a 400. l2 es un número entero de 1 a 200.

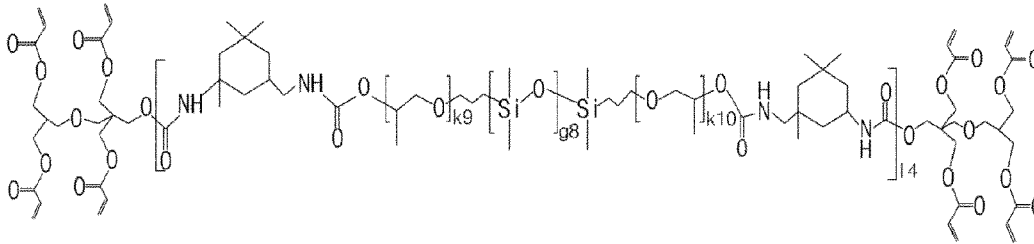
[Fórmula 2-3]



En la fórmula 2-3, k7 y k8 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, y g7 es un número entero de 1 a 400. l3 es un número entero de 1 a 200.

5

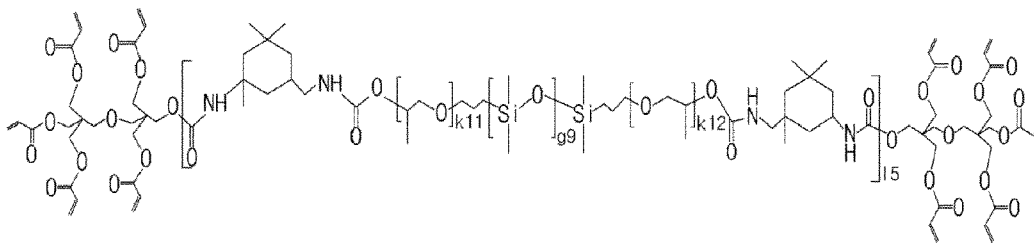
[Fórmula 2-4]



En la fórmula 2-4, k9 y k10 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, y g8 es un número entero de 1 a 400. l4 es un número entero de 1 a 200.

10

[Fórmula 2-5]



En la fórmula 2-5, k11 y k12 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, y g9 es un número entero de 1 a 400. l5 es un número entero de 1 a 200.

15

Mientras tanto, en las fórmulas 2-1 a 2-5, l1 a l5 pueden ser preferiblemente cada uno de ellos independientemente un número entero de 1 a 200, más preferiblemente un número entero de 1 a 150. Cuando l1 al l5 están en el intervalo anterior, mientras que las propiedades mecánicas de un polímero formado por el oligómero son altas, la fluidez del mismo se mantiene por encima de un nivel predeterminado, de modo que el polímero puede dispersarse uniformemente dentro de una batería.

20

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

25

Mientras tanto, el electrolito de polímero en gel se forma preferiblemente inyectando una composición de electrolito de polímero en gel que incluye el oligómero en una carcasa de batería y luego curando la composición.

30

Más específicamente, una batería secundaria según la presente invención puede fabricarse (a) insertando un conjunto de electrodos que se compone de un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo en una carcasa de batería, y (b) inyectando en la carcasa de batería la composición para electrolito de polímero en gel según la presente invención, seguido de polimerización para formar un electrolito de polímero en gel.

35

En este momento, la reacción de polimerización puede realizarse mediante E-BEAM, rayos gamma, un procedimiento de envejecimiento a temperatura ambiente/alta temperatura.

40

Además, pueden usarse diversas carcasas de batería usadas en la técnica como carcasa de batería sin limitación. Por ejemplo, puede usarse una carcasa de batería con forma cilíndrica, forma cuadrada, forma de bolsa, forma de moneda o similares.

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

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

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

Los ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico pueden incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno y carbonato de fluoroetileno (FEC), o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, los ejemplos específicos del compuesto de carbonato lineal pueden incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo o una mezcla de dos o más de los mismos, pero no se limitan a los mismos.

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

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

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

El iniciador de polimerización se descompone mediante calor, un ejemplo no limitativo del mismo puede ser de 30 °C a 100 °C, específicamente de 60 °C a 80 °C, en una batería, o se descompone a temperatura ambiente (de 5 °C a 30 °C) para formar un radical. El oligómero puede hacerse reaccionar mediante una reacción de polimerización por radicales libres a través del radical para formar el electrolito de polímero en gel.

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

Por ejemplo, el iniciador de polimerización puede ser un peróxido orgánico o un hidroperóxido tal como peróxido de benzóilo, peróxido de acetilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de di-terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, hidroperóxido de cumilo y peróxido de hidrógeno o al menos un compuesto 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(isobutironitrilo) (AIBN) y 2,2'-azobisdimetil-valeronitrilo (AMVN), pero no se limita a los mismos.

El iniciador de polimerización puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del oligómero. Cuando el iniciador de polimerización se incluye en una cantidad superior al 5 % en peso, el iniciador de polimerización sin reaccionar puede permanecer al preparar un electrolito de polímero en gel para afectar negativamente al rendimiento de una batería. Por otro lado, cuando el iniciador de polimerización se incluye en una cantidad inferior al 0,01 % en peso, es posible que no se consiga la gelificación incluso en condiciones superiores a una temperatura predeterminada.

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

Modo para llevar a cabo la invención

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

Ejemplos

1. Ejemplo 1

(1) Preparación de aglutinante orgánico

En una atmósfera de nitrógeno, se introdujeron fluoruro de vinilideno (VDF) como monómero, peroxidicarbonato de diisopropilo como iniciador de radicales libres y 1,1,2-triclorotrifluoroetano como disolvente en un reactor enfriado hasta -15 °C. Después de eso, mientras se mantenía 45 °C para iniciar la polimerización, se realizó una reacción de polimerización agitando el reactivo a 200 rpm para polimerizar un compuesto en el que se repite una unidad representada por la fórmula X-1. 10 horas después, se introdujo NaCl para terminar la reacción de polimerización sustituyendo Cl en un extremo del compuesto polimerizado, y se descargaron los monómeros que no participaban en la reacción de polimerización.

El compuesto polimerizado se dispersó en N-metilpirrol como disolvente y luego se introdujo ácido acrílico en una razón molar de 1:1,1 basado en el compuesto polimerizado y se agitó a 200 rpm en presencia de NaOH mientras se mantenía 45 °C. 10 horas después, se realizó un procedimiento de secado a 120 °C para obtener un aglutinante orgánico que tenía Cl en el extremo del mismo sustituido con un grupo acriloxilo.

(2) Preparación de separador para batería secundaria de litio

Se preparó una composición de capa de recubrimiento añadiendo 27 g de óxido de aluminio (Al₂O₃) como partículas inorgánicas y 3 g del aglutinante orgánico del ejemplo 1 en 72,1 ml de N-metilpirrol.

La composición de la capa de recubrimiento se aplicó sobre un sustrato de polietileno que tenía un grosor de 10 μm y luego se secó para preparar un separador (grosor total = 20 μm) para una batería secundaria de litio, teniendo el separador una capa de recubrimiento de un grosor de 10 μm.

2. Ejemplo 2

En una atmósfera de nitrógeno, se introdujeron fluoruro de vinilideno (VDF) y hexafluoropropileno (HFP) mezclados en una razón en peso de 7:3 para usarse como monómero, peroxidicarbonato de diisopropilo como iniciador de radicales libres y 1,1,2-triclorotrifluoroetano como disolvente en un reactor enfriado hasta -15 °C. Después de eso, mientras se mantenía 45 °C para iniciar la polimerización, se realizó una reacción de polimerización agitando el reactivo a 200 rpm de manera que se repitiera una unidad representada por la fórmula X-2. 10 horas después, se introdujo NaCl para terminar la reacción de polimerización sustituyendo Cl en un extremo del compuesto polimerizado, y se descargaron los monómeros que no participaban en la reacción de polimerización.

El compuesto polimerizado se dispersó en N-metilpirrol como disolvente y luego se introdujo ácido acrílico en una razón molar de 1:1,1 basado en el compuesto polimerizado y se agitó a 200 rpm en presencia de NaOH mientras se mantenía 45 °C. 10 horas después, se realizó un procedimiento de secado a 120 °C para obtener un aglutinante orgánico que tenía Cl en el extremo del mismo sustituido con un grupo acriloxilo.

Se preparó un separador para batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó el aglutinante orgánico preparado según el ejemplo 2.

Ejemplo comparativo

Ejemplo comparativo 1

5 Se usó un sustrato de polietileno sin capa de recubrimiento como separador para la batería secundaria de litio.

Ejemplo comparativo 2

10 Se preparó un separador para batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que se usa un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVDF-co-HFP) (peso molecular promedio en peso = 100.000) que no está sustituido con un grupo acriloxilo como aglutinante orgánico.

[Ejemplo de fabricación] Fabricación de batería secundaria de litio

15 Se añadieron el 94 % en peso de Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ como material activo de electrodo positivo, el 3% en peso de negro de carbono como agente conductor y el 3 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. La suspensión de material activo de electrodo positivo se aplicó a una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de aproximadamente 20 μm, que es un colector de corriente de electrodo positivo, se secó y luego se prensó con rodillo para fabricar un electrodo positivo.

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

25 Se ensambló una batería usando el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador según los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2.

30 Se añadieron 94,99 g de un disolvente orgánico en el que se disuelve LiPF₆ 1 M en carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC) = 3:7 (razón en volumen) a 5 g de un compuesto (n1= 3) representado por la fórmula 1-1 y 0,01 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo (n.º de CAS 2589-57-3), que es un iniciador de polimerización, para preparar una composición de electrolito de polímero en gel.

35 La composición de electrolito de polímero en gel se introdujo en la batería ensamblada y el conjunto de electrodos se almacenó durante 2 días a temperatura ambiente y luego se calentó durante 5 horas a 65 °C para fabricar una batería secundaria de litio.

40 Ejemplo experimental

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

45 Las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 y 2 y las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos comparativos 1 y 2 se sometieron respectivamente a un procedimiento de formación a una corriente de 100 mA (tasa de 0,1 C). Después de eso, se repitieron tres veces una carga CC/CV de 4,2 V, 333 mA (0,3 C, 0,05 C de corte) y una descarga CC de 3 V, 333 mA (0,3 C), y la tercera capacidad de descarga se definió como la capacidad inicial. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

50 [Tabla 1]

| | Capacidad inicial(mAh) |
|-----------------------|------------------------|
| Ejemplo 1 | 1027 ± 5 |
| Ejemplo 2 | 1018 ± 5 |
| Ejemplo comparativo 1 | 985 ± 5 |
| Ejemplo comparativo 2 | 1002 ± 5 |

55 Con referencia a la tabla 1, las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 y 2 tienen una alta adhesión entre el electrolito de polímero en gel y el separador, de modo que puede obtenerse una mayor capacidad inicial a altas tensiones.

Mientras tanto, tal como se muestra en la tabla 1, las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 1 y 2 tienen una menor adhesión entre el electrolito y el separador en comparación con las baterías secundarias de litio

de los ejemplos 1 y 2 y carecen de propiedades de interfaz, de modo que la capacidad inicial de las mismas es relativamente baja.

2. Ejemplo experimental 2: Medición del ciclo (vida útil)

5 Las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 y 2 y las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos comparativos 1 y 2 se sometieron respectivamente a un procedimiento de formación a una corriente de 100 mA (tasa de 0,1 C). Después de eso, se repitieron 100 veces una carga CC/CV de 4,2 V, 333 mA (0,3 C, 0,05 C de corte) y una descarga CC de 3 V, 333 mA (0,3 C) y se midió la tasa de retención de capacidad comparando la capacidad de descarga 100ª con la capacidad inicial. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

| | Tasa de retención de capacidad (%) después del 100º ciclo (%) |
|-----------------------|---|
| Ejemplo 1 | 93 ± 2 |
| Ejemplo 2 | 94 ± 2 |
| Ejemplo comparativo 1 | 88 ± 2 |
| Ejemplo comparativo 2 | 90 ± 2 |

15 Con referencia a la tabla 2, las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 y 2 tienen una excelente adhesión de interfaz entre el electrolito de polímero en gel y el separador y una excelente distribución del electrolito de polímero en gel, de modo que se suprime una reacción de deterioro adicional del electrolito, dando como resultado la mejora de la duración de la vida útil por ciclo.

20 Mientras tanto, tal como se muestra en la tabla 2, las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 1 y 2 tienen una menor adhesión entre el electrolito y el separador en comparación con las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 2 y carecen de propiedades de interfaz, de modo que se produce un deterioro adicional del electrolito, dando como resultado una disminución en la tasa de retención de capacidad después de un ciclo.

25 3. Ejemplo experimental 3: Prueba de penetración de clavos

Cada una de las baterías secundarias de litio completamente cargadas fabricadas en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se atravesó con un clavo metálico que tenía un diámetro de 2,5 mm a una velocidad de 600 mm/min para realizar una prueba de evaluación de seguridad de la batería secundaria mediante choque mecánico y cortocircuito interno.

En este momento, se produce un cortocircuito interno de la batería secundaria de litio debido al clavo metálico, lo que provoca que la batería se caliente. En este momento, cuanto mayor sea la temperatura de generación de calor, mayor será la probabilidad de ignición, por lo que se determina que la seguridad es baja. Además, cuando tal generación de calor conduce a la ignición, se determina que la seguridad de la batería secundaria es muy baja. Los resultados de la prueba se muestran en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

| | Temperatura de generación de calor (°C) | Ignición o sin ignición Número de celdas con ignición/número total de celdas sometidas a prueba |
|-----------------------|---|--|
| Ejemplo 1 | 60 | 1 / 5 |
| Ejemplo 2 | 60 | 1 / 5 |
| Ejemplo comparativo 1 | 100 | 4 / 5 |
| Ejemplo comparativo 2 | 95 | 4 / 5 |

40 Tal como se muestra en la tabla 3, las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 y 2 tienen una temperatura de generación de calor más baja, de aproximadamente 60 °C, en comparación con las de los ejemplos comparativos. Por otro lado, las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 1 y 2 tienen una temperatura de generación de calor más alta de 100 °C y 95 °C, respectivamente, de modo que puede confirmarse que la seguridad se deterioró. Además, incluso cuando se evaluó la seguridad basándose en el número de celdas con ignición, puede observarse que las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 2 son más seguras.

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria de litio que comprende:

- 5 un electrodo positivo;
- un electrodo negativo;
- 10 un separador; y

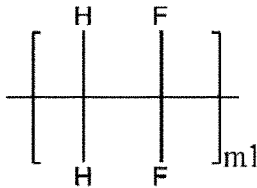
un electrolito de polímero en gel dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y el separador y formado polimerizando un oligómero que contiene un grupo (met)acrilato, en la que una red polimérica en una estructura tridimensional se forma polimerizando el aglutinante orgánico incluido en el separador y que contiene un grupo etilénicamente insaturado y el oligómero que contiene un grupo (met)acrilato,

en la que el separador comprende:

- 15 un sustrato; y
- 20 una capa de recubrimiento formada sobre la superficie del sustrato, en la que
- la capa de recubrimiento incluye un aglutinante orgánico y partículas inorgánicas, y

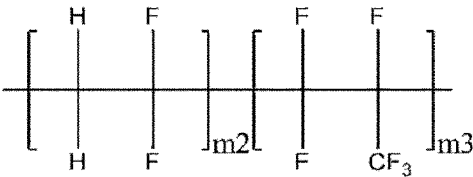
el aglutinante orgánico contiene un grupo etilénicamente insaturado situado en una porción de extremo o una porción lateral de la cadena principal de un polímero que incluye una unidad representada por las fórmulas X-1 o X-2:

[Fórmula X-1]



- 30 en la fórmula X-1, m1 es un número entero de 1 a 100,

[Fórmula X-2]



- 35 en la fórmula X-2, m2 y m3 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 100.

2. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que el grupo etilénicamente insaturado es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo acriloxilo y un grupo metacriloxilo.

3. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que el aglutinante orgánico se incluye en una cantidad de 1 parte en peso a 80 partes en peso basado en 100 partes en peso de la capa de recubrimiento.

4. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que el oligómero contiene además un grupo oxialquileno.

5. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que el oligómero está representado por la fórmula 1 a continuación:

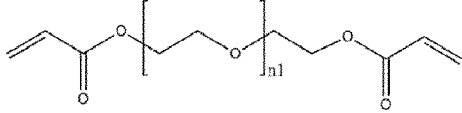
[Fórmula 1]



en la fórmula 1, A y A' son cada uno independientemente una unidad que contiene un grupo (met)acrilato, y C₁ es una unidad que contiene un grupo oxialquileno.

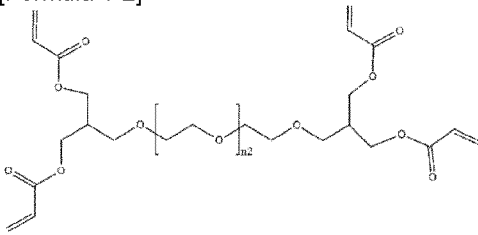
6. Bateria secundaria según la reivindicación 1, en la que el oligómero comprende al menos un compuesto seleccionado de los compuestos representados por la fórmula 1-1 a la fórmula 1-5 a continuación:

5 [Fórmula 1-1]



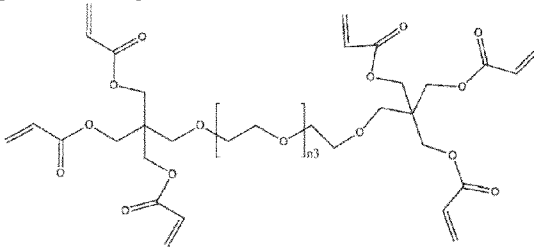
en la fórmula 1-1, n1 es un número entero de 1 a 20.000.

10 [Fórmula 1-2]



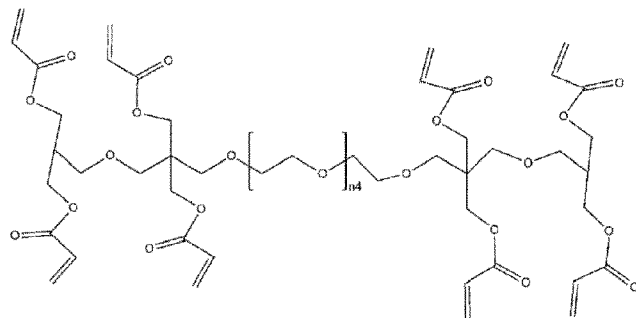
en la fórmula 1-2, n2 es un número entero de 1 a 20.000.

15 [Fórmula 1-3]



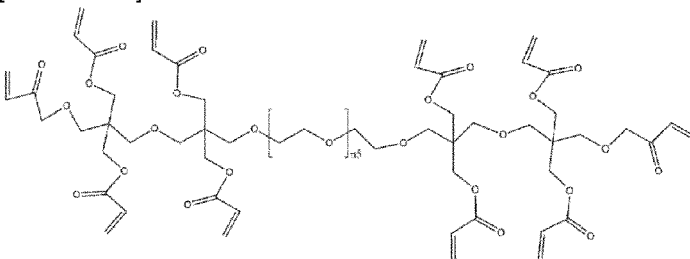
en la fórmula 1-3, n3 es un número entero de 1 a 20.000.

20 [Fórmula 1-4]



en la fórmula 1-4, n4 es un número entero de 1 a 20.000.

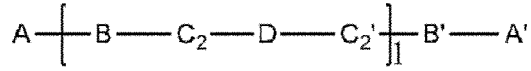
25 [Fórmula 1-5]



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

7. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que el oligómero está representado por la fórmula 2 a continuación:

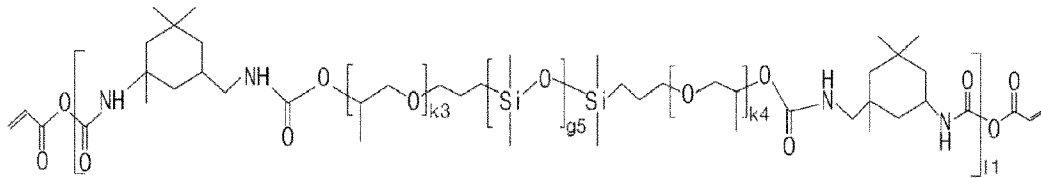
5 [Fórmula 2]



en la fórmula 2, A y A' son cada uno independientemente una unidad que contiene un grupo (met)acrilato, B y B' son cada uno independientemente una unidad que contiene un grupo amida, C₂ y C₂' son cada uno independientemente una unidad que contiene un grupo oxialquileo, D es una unidad que contiene un grupo siloxano, y l es un número entero de 1 a 200.

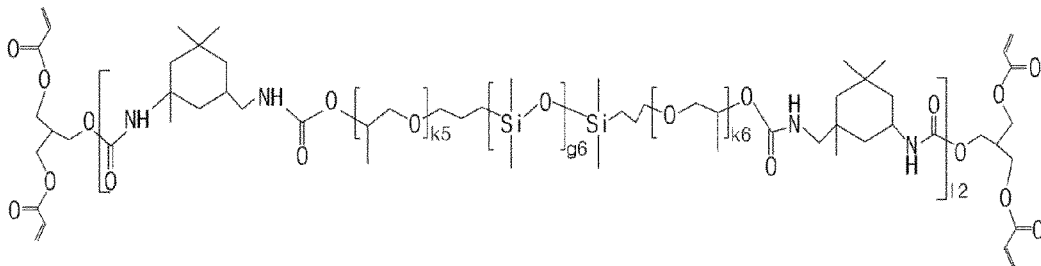
8. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que el oligómero comprende al menos un compuesto seleccionado de los compuestos representados por la fórmula 2-1 a la fórmula 2-5 a continuación:

15 [Fórmula 2-1]



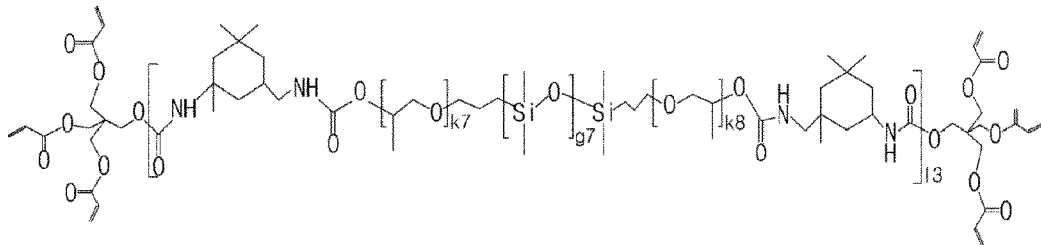
20 en la fórmula 2-1, k3 y k4 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, g5 es un número entero de 1 a 400, y l1 es un número entero de 1 a 200

[Fórmula 2-2]



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

[Fórmula 2-3]



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

[Fórmula 2-4]

