

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 800**

51 Int. Cl.:

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2019** **PCT/KR2019/004779**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2019** **WO19203622**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2019** **E 19788018 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024** **EP 3712999**

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

30 Prioridad:

20.04.2018 KR 20180046274

20.04.2018 KR 20180046275

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PARK, SOL JI;
AHN, KYOUNG HO;
LEE, CHUL HAENG y
HAN, JUN HYEOK

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 981 800 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un electrolito para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo, y más particularmente, a un electrolito para una batería secundaria de litio que tiene excelente rendimiento mecánico mientras que mantiene una conductividad iónica por encima de un nivel predeterminado, y que tiene propiedades de vida útil mejoradas a temperatura ambiente y altas temperaturas, y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

15 Una batería secundaria de litio puede clasificarse en una batería de iones de litio que usa un electrolito líquido y una batería de polímero de litio que usa un electrolito de polímero dependiendo de un electrolito aplicado a la misma.

La batería de iones de litio tiene la ventaja de tener una alta capacidad. Sin embargo, la batería de iones de litio usa un electrolito líquido que contiene una sal electrolítica, de modo que existe un riesgo de fuga y explosión y una desventaja en que el diseño de la batería se complica debido a las contramedidas contra el mismo.

Mientras tanto, en los últimos años, con el rápido desarrollo reciente de las industrias eléctrica, electrónica, de telecomunicaciones e informática, la demanda de baterías secundarias de alto rendimiento y alta estabilidad está aumentando gradualmente. Particularmente, debido a la tendencia en la que tales dispositivos electrónicos (de telecomunicaciones) se vuelven más pequeños y ligeros, existe una demanda para desarrollar una batería secundaria de litio, que es un componente clave en el campo, en diversas formas, tales como ser delgada y pequeña. Sin embargo, la batería de iones de litio no ha conseguido satisfacer la demanda descrita anteriormente. Por tanto, en los últimos años, se ha realizado investigación sobre un electrolito de polímero sólido o un electrolito de polímero en gel en diversas direcciones.

La batería de polímero de litio usa un electrolito, un electrolito de polímero sólido o un electrolito de polímero en gel que contiene además una disolución de electrolito en un electrolito de polímero y, por tanto, puede mejorar la seguridad. Además, la batería de polímero de litio tiene flexibilidad y, por tanto, puede desarrollarse en diversas formas tales como ser pequeña y delgada.

Sin embargo, el electrolito de polímero tiene una conductividad iónica significativamente menor que el electrolito líquido, de modo que existe el problema de que aún es difícil comercializar el electrolito de polímero. Para superar las dificultades anteriores, se ha intentado usar un poli(óxido de etileno) lineal que tenga una conductividad iónica relativamente excelente incluso en estado sólido. Sin embargo, la conductividad iónica del poli(óxido de etileno) lineal a temperatura ambiente es sólo de aproximadamente $1,0 \times 10^{-8}$ S/cm, que aún no es adecuado para la comercialización.

Para superar las dificultades anteriores, como otro método, se han realizado estudios sobre un electrolito de polímero en gel híbrido que tiene una conductividad iónica de $1,0 \times 10^{-4}$ S/cm o mayor añadiendo una disolución de electrolito a una matriz polimérica en una cantidad de varias veces hasta 10 veces. Un ejemplo representativo de un polímero que constituye un electrolito de polímero en gel de este tipo es un copolímero obtenido copolimerizando dos clases diferentes de monómeros seleccionados de monómeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno y acrilato de metilo; un copolímero de un monómero de alta polaridad tal como cloruro de vinilo, metacrilato de metilo, alcohol vinílico y ácido acrílico y un monómero de baja polaridad tal como estireno y butadieno; y un copolímero a base de poli(metacrilato de metilo) y un copolímero ternario que tiene alta afinidad con un electrolito. Sin embargo, el electrolito de polímero en gel híbrido tiene el problema de que la resistencia mecánica del mismo es relativamente baja.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar un electrolito para una batería secundaria de litio que sea excelente en propiedades de procesabilidad, resistencia mecánica y vida útil de una batería y tenga una conductividad iónica por encima de un nivel predeterminado.

El documento WO 2017/196012 A1 describe una composición de electrolito de polímero y una batería secundaria de litio que comprende la composición de electrolito de polímero, en la que la composición de electrolito de polímero comprende un único polímero conductor de iones fluorado.

El documento KR 10-2017-0126397 se refiere a una composición para un electrolito de polímero y a una batería secundaria de litio que usa el mismo, en la que el electrolito de polímero incluye un único polímero conductor de iones y al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un electrolito cerámico y partículas inorgánicas, en la que la razón en peso del único polímero conductor de iones con respecto al aditivo es de desde 1:0,1 hasta 1:9.

(Documento de patente 1) Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2007-163865

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo, el electrolito excelente en cuanto a procesabilidad y rendimiento mecánico de una batería mientras que mantiene una conductividad iónica por encima de un nivel predeterminado, y excelente en cuanto a propiedades de vida útil a temperatura ambiente y altas temperaturas.

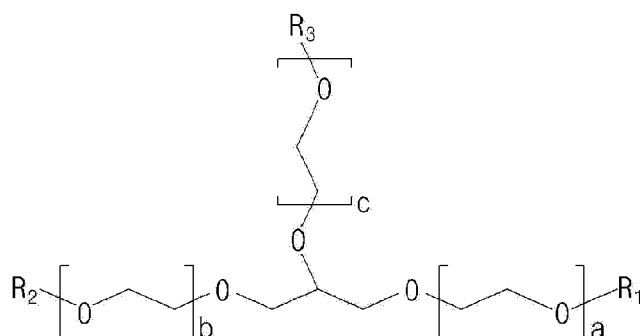
Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito para una batería secundaria de litio que incluye un polímero, y uno o más seleccionados del grupo que consiste en una partícula de electrolito sólido inorgánico y un material ferrodielectrico, en el que el polímero incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en un polímero representado por la fórmula 1 a continuación y un polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2 a continuación,

en el que el peso molecular promedio en peso del polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2 es de 100.000 g/mol a 1.000.000 g/mol, y

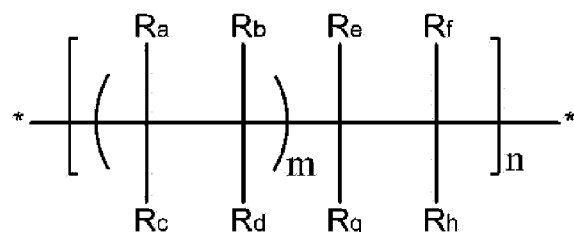
en el que la unidad de repetición representada por la fórmula 2 es al menos una seleccionada del grupo que consiste en las unidades de repetición representadas por las fórmulas 2a-1, 2a-2, 2a-3, 2b-1, 2b-2 y 2b-3 a continuación.

[Fórmula 1]



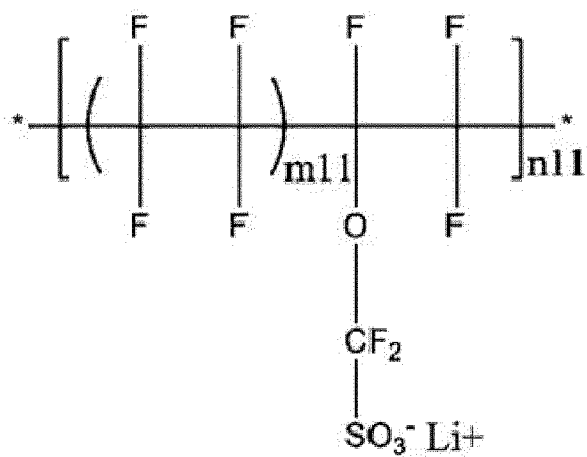
En la fórmula 1, R₁, R₂ y R₃ son cada uno independientemente hidrógeno o -CH₂-CH=CH₂, en la que al menos uno de R₁, R₂ y R₃ es -CH₂-CH=CH₂ y a, b y c son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000.

[Fórmula 2]

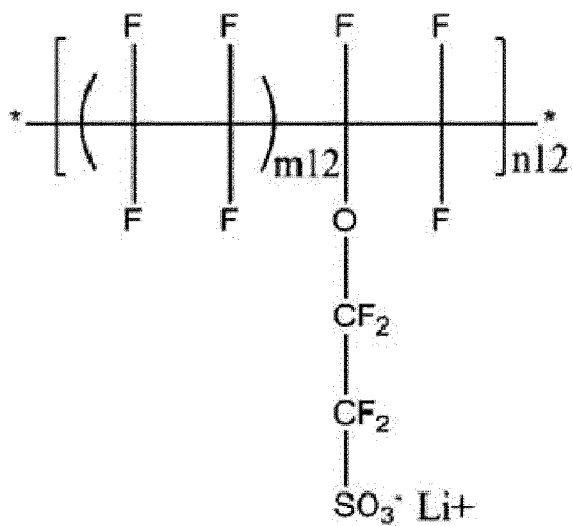


En la fórmula 2, R_a a R_d son cada uno independientemente un elemento seleccionado del grupo que consiste en H, F, Cl, Br y I, R_e a R_h son cada uno independientemente uno seleccionado del grupo que consiste en H, F, Cl, Br y *-OR₀SO₃M⁺, y R₀ es un grupo alqueno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono en el que al menos un hidrógeno está sustituido con un elemento de halógeno, en la que M⁺ es uno seleccionado del grupo que consiste en H⁺, Li⁺, Na⁺ y K⁺, y al menos uno de R_e a R_h es *-OR₀SO₃M⁺-Li⁺, y m y n son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000;

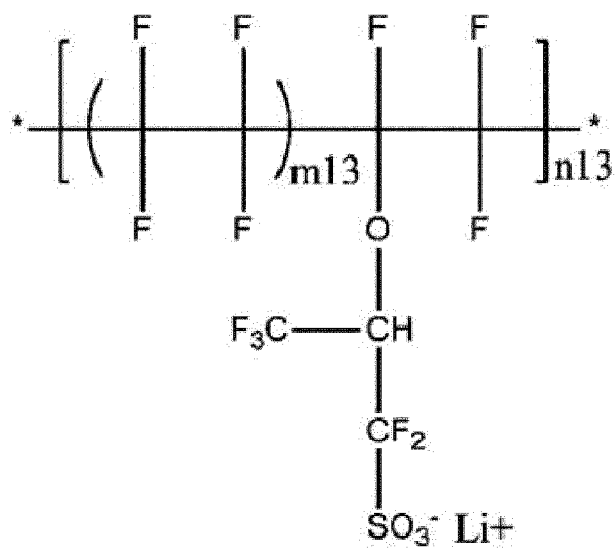
[Fórmula 2a-1]



5 [Fórmula 2a-a]



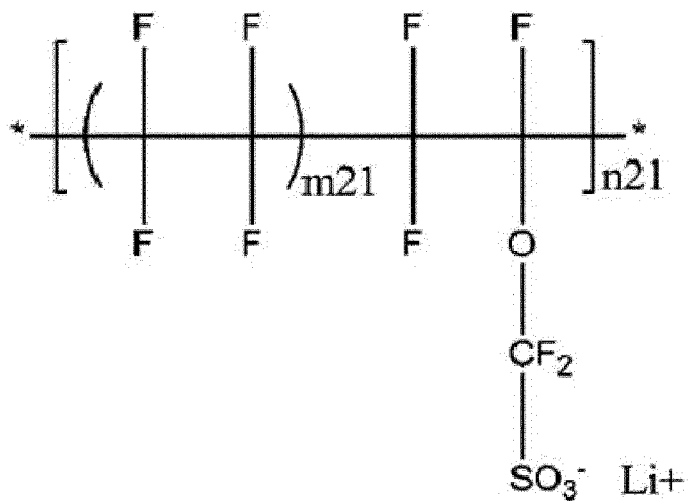
10 [Fórmula 2a-3]



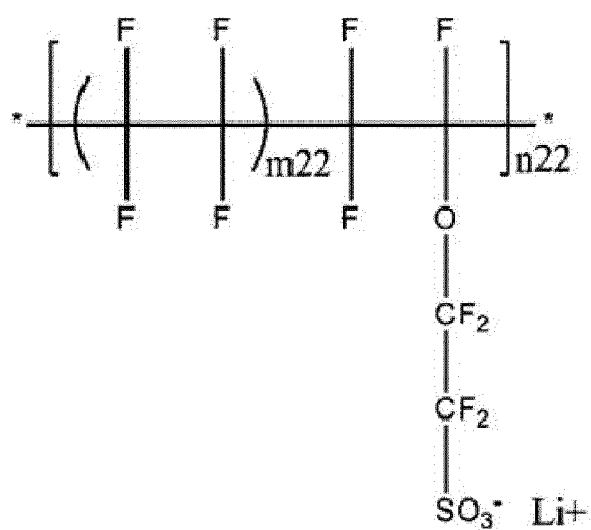
en las fórmulas 2a-1, 2a-2 y 2a-3 anteriores, m11 a m13 y n11 a n13 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000;

[Fórmula 2b-1]

5

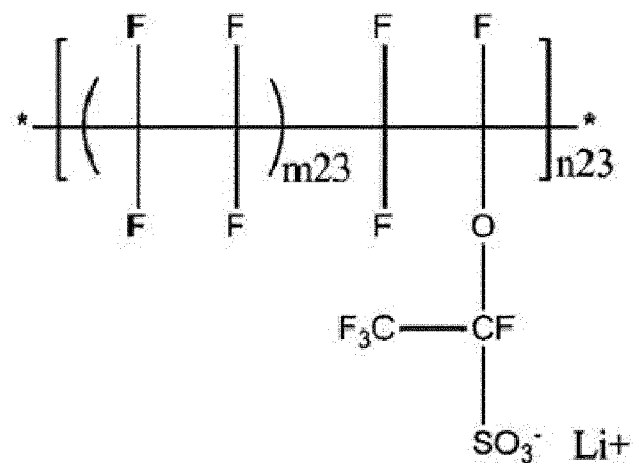


[Fórmula 2b-2]



10

[Fórmula 2b-3]



15

en las fórmulas 2b-1, 2b-2 y 2b-3 anteriores, m21 a m23 y n21 a n23 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000.

En este momento, la partícula de electrolito sólido inorgánico puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, La, Zr, O, Ti, Al, Ge, P, W, Nb, Te, Ln, Si, Nd, N, S, Ba, Ga, In, F, Cl, Br, I, As, Se, Sb, Sn y Ru.

El material ferrodielectrico puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, La, O, Ti, Ge, P, Nb, Te, Ba, K, H, D, Ta, Bi, Pb, Rb y As.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrolito para una batería secundaria de litio

Efectos ventajosos

Un electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye una partícula de electrolito sólido inorgánico y/o un material ferrodielectrico además de un polímero de una estructura específica y, por tanto, es excelente en cuanto a estabilidad mecánica, y propiedades de vida útil a temperatura ambiente y altas temperaturas mientras que es excelente en cuanto a conductividad iónica.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

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

Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán como que tienen el significado definido en los diccionarios usados habitualmente. Se entenderá además que las expresiones o los términos deben interpretarse como que tienen un significado que es consecuente 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 adecuadamente el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

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 una forma singular pueden incluir formas plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

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

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

Además, en la presente invención, puede medirse el peso molecular promedio en peso (Mw) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Por ejemplo, se prepara una muestra de una concentración predeterminada y se estabiliza un dispositivo Alliance 4 del sistema de medición por GPC. Cuando se estabiliza el dispositivo, se inyectan una muestra patrón y la muestra en el dispositivo para obtener un cromatograma, y se calcula el peso molecular según un método de análisis (sistema: Alliance 4, columna: Ultrahydrogel lineal X2, eluyente: NaNO₃ 0,1 M (pH 7,0 tampón fosfato, velocidad de flujo: 0,1 ml/min, temp.: 40 °C, inyección: 100 µl)).

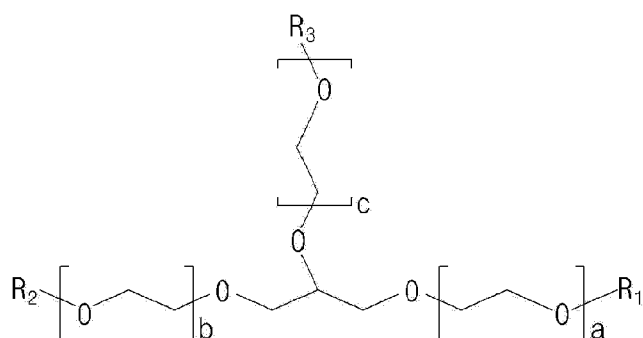
Electrolito para batería secundaria de litio

Un electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye un polímero, y uno o más seleccionados del grupo que consiste en una partícula de electrolito sólido inorgánico y un material ferrodielectrico. El polímero incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en un polímero representado por la fórmula 1 a continuación y un polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2 a continuación, en el que

el peso molecular promedio en peso del polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2 es de 100.000 g/mol a 1.000.000 g/mol, y

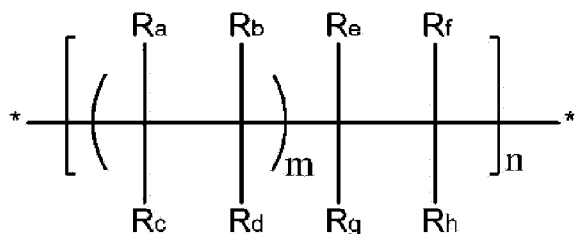
en el que la unidad de repetición representada por la fórmula 2 es al menos una seleccionada del grupo que consiste en unidades de repetición representadas por las fórmulas 2a-1, 2a-2, 2a-3, 2b-1, 2b-2 y 2b-3 a continuación.

[Fórmula 1]



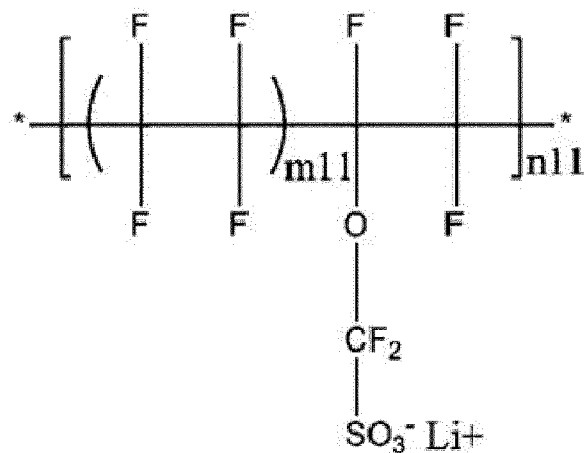
- 5 En la fórmula 1, R₁, R₂ y R₃ son cada uno independientemente hidrógeno o -CH₂-CH=CH₂, en la que al menos uno de R₁, R₂ y R₃ es -CH₂-CH=CH₂ y a, b y c son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000.

[Fórmula 2]

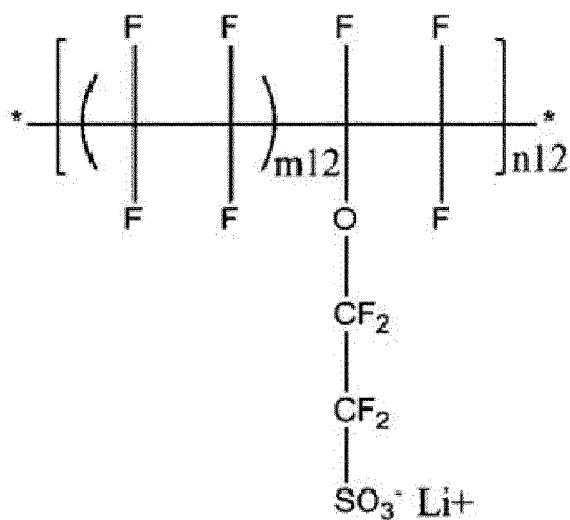


- 10 En la fórmula 2, R_a a R_d son cada uno independientemente un elemento seleccionado del grupo que consiste en H, F, Cl, Br y I, R_e a R_h son cada uno independientemente uno seleccionado del grupo que consiste en H, F, Cl, Br y *-OR₀SO₃⁻M⁺, y R₀ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono en el que al menos un hidrógeno está sustituido con un elemento de halógeno, en la que M⁺ es uno seleccionado del grupo que consiste en H⁺, Li⁺, Na⁺ y K⁺, y al menos uno de R_e a R_h es *-OR₀SO₃⁻M⁺Li⁺, y m y n son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000;

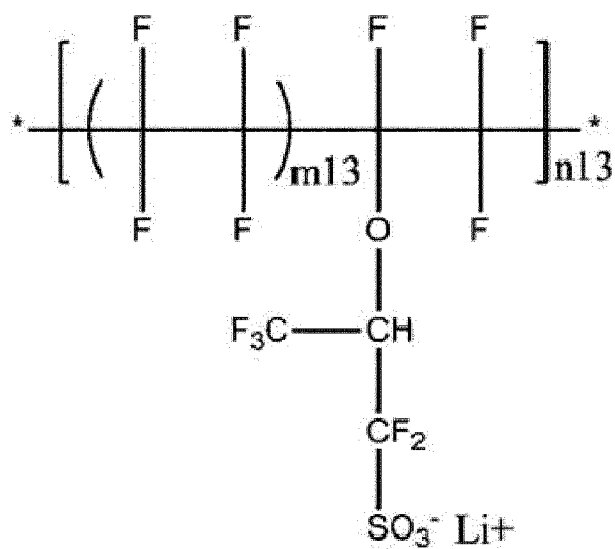
[Fórmula 2a-1]



[Fórmula 2a-2]

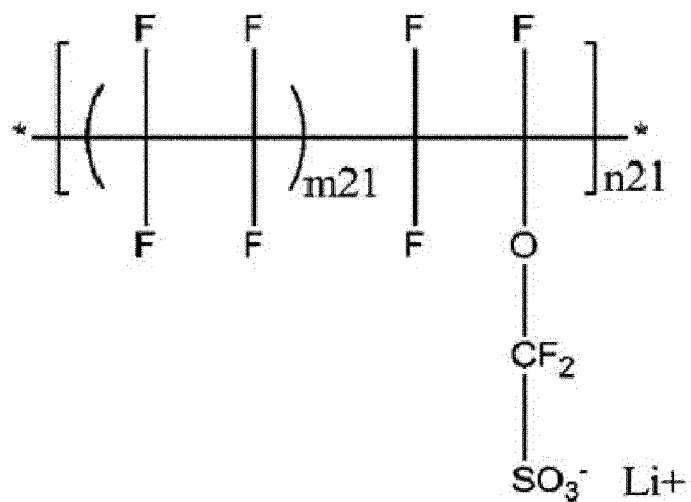


5 [Fórmula 2a-3]

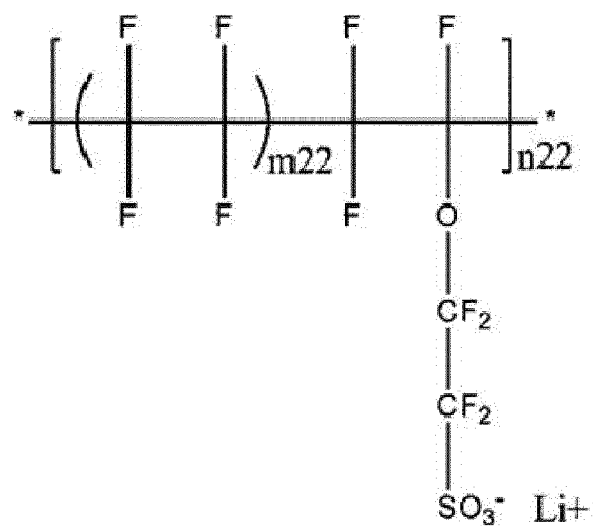


10 en las fórmulas 2a-1, 2a-2 y 2a-3 anteriores, m11 a m13 y n11 a n13 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000;

[Fórmula 2b-1]

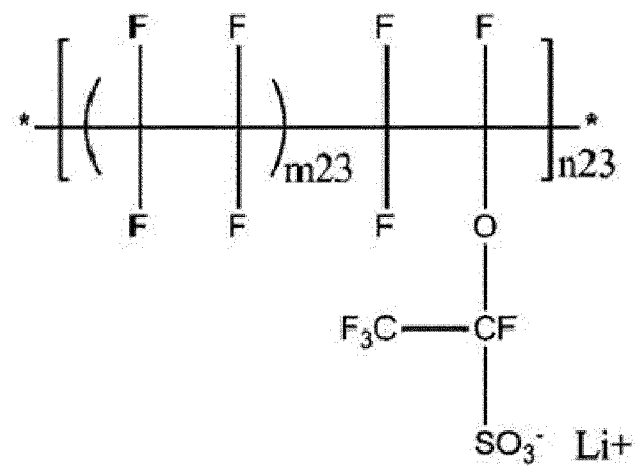


5 [Fórmula 2b-2]



10

[Fórmula 2b-3]



en las fórmulas 2b-1, 2b-2 y 2b-3 anteriores, m21 a m23 y n21 a n23 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000.

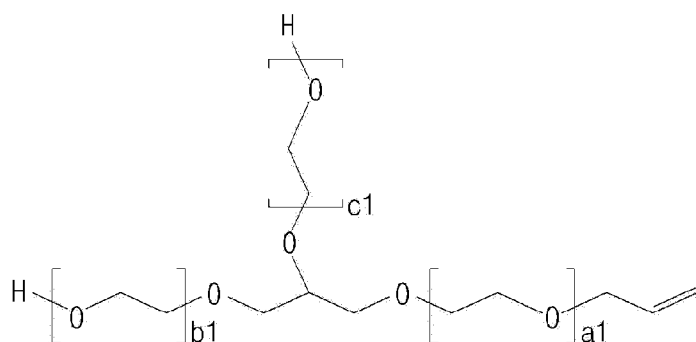
Cuando se compara con un electrolito líquido, un electrolito de polímero sólido a base de poli(óxido de etileno) lineal típico tiene el problema de que la resistencia en una batería es alta de modo que la velocidad de movimiento de los iones de litio es lenta y, por tanto, la conductividad iónica a temperatura ambiente es baja, y de que el potencial de oxidación es menor de 4 V, lo que hace difícil accionar una batería.

Para resolver el problema, en la presente invención, un polímero representado por la fórmula 1, que es un polímero a base de poli(óxido de etileno) de una estructura ramificada (o con forma de estrella), no de una estructura lineal típica, se reticula para facilitar la formación de una red interpolimérica de modo que pueden mejorarse la conductividad iónica, las propiedades mecánicas y la estabilidad del potencial de oxidación.

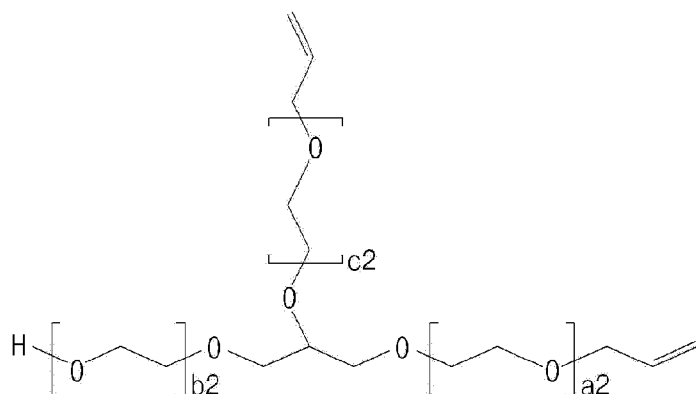
Específicamente, el peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero representado por la fórmula 1 puede ser de 1.000 g/mol a 1.000.000 g/mol, específicamente de 5.000 g/mol a 500.000 g/mol, más específicamente de 10.000 g/mol a 200.000 g/mol. Cuando el peso molecular promedio en peso del polímero está dentro del intervalo anterior, se mejoran las propiedades mecánicas de un electrolito para una batería secundaria de litio de modo que es ventajoso en la formación de una película, y se aumenta el potencial de oxidación, y puede suprimirse el deterioro en el rendimiento de la batería a altas temperaturas y altas tensiones.

Más específicamente, el polímero representado por la fórmula 1 puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polímeros representados por las fórmulas 1a a 1c.

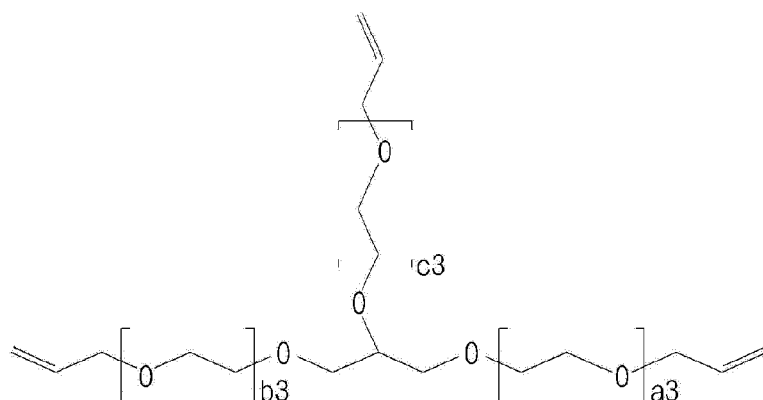
[Fórmula 1a]



[Fórmula 1b]



[Fórmula 1c]



5 En la fórmula 1a a la fórmula 1c, a1 a a3, b1 a b3 y c1 a c3 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000.

10 Mientras tanto, en el caso de un electrolito de polímero sólido o un electrolito de polímero en gel que usa un polímero típico, la resistencia en una batería es mayor que la de un electrolito líquido, de modo que la velocidad de movimiento de los iones de litio es lenta y, por tanto, existe el problema de que la conductividad iónica es baja. Para resolver el problema, en la presente invención, se usa el polímero que incluye una unidad de repetición que contiene un catión (M^+) y un grupo sulfonato (SO_3^-), de modo que puede mejorarse el efecto de movimiento de los iones de litio.

15 Particularmente, cuando el catión es un catión de litio (Li^+), puesto que el catión de litio (Li^+) tiene un número de transferencia cercano a 1, se permite que el flujo de los iones de litio sea uniforme, reduciendo de ese modo la generación de dendritas, de modo que puede obtenerse un efecto de mejorar la vida útil. Además, al incluir un grupo sulfonato (SO_3^-), puede suprimirse una reacción exotérmica y similares provocada por un efecto de repulsión de aniones por los iones de litio para garantizar la seguridad térmica.

20 Por consiguiente, cuando se usa el polímero representado por la fórmula 2, cuando se compara con un electrolito de polímero sólido típico, la conductividad iónica es excelente y se mejoran las propiedades de vida útil a temperatura ambiente y altas temperaturas, de modo que también puede garantizarse la estabilidad térmica.

25 Mientras tanto, en la fórmula 2, la razón molar m:n puede ser de 1:1 a 10:1, preferiblemente de 1:1 a 9:1, más preferiblemente de 1:1 a 7:1. Cuando la razón molar m:n está dentro del intervalo anterior, se mejoran las propiedades de movimiento de los iones de litio (Li^+) en un electrolito para una batería secundaria de litio y el flujo de los iones de litio (Li^+) se mantiene para que sea uniforme, de modo que puede suprimirse la generación de dendritas y similares.

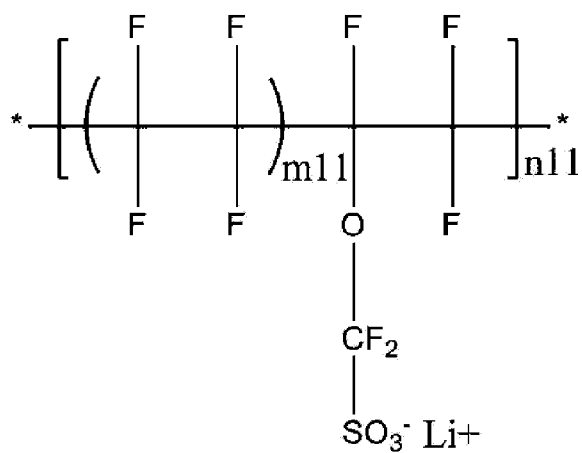
30 Específicamente, R_0 puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en $^*-CF_2^*$, $^*-CF_2CF_2^*$ y $^*-CHCF_3CF_2^*$, y preferiblemente, R_0 puede ser $^*-CF_2CF_2^*$. Entre los elementos de halógeno, se usa un grupo alquileo sustituido con flúor como R_0 porque cuanto se sustituye flúor que tiene alta electronegatividad, es fácil disociar un catión (M^+) presente en una estructura polimérica.

35 El peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2 es de 100.000 g/mol a 1.000.000 g/mol. Cuando el peso molecular promedio en peso del polímero está dentro del intervalo anterior, se mejoran las propiedades mecánicas de un electrolito para una batería secundaria de litio de modo que es ventajoso en la formación de una película, y se aumenta el potencial de oxidación para mejorar la estabilidad frente a oxidación. Además, puede suprimirse el deterioro en el rendimiento de la batería a altas temperaturas y altas tensiones.

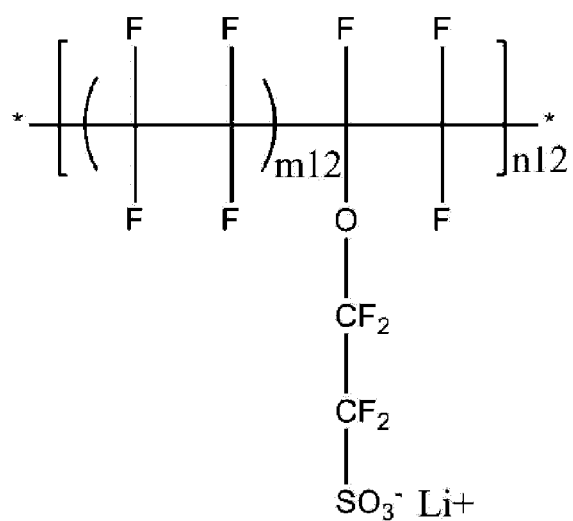
40 La unidad de repetición representada por la fórmula 2 es al menos una seleccionada del grupo que consiste en unidades de repetición representadas por las fórmulas 2a-1, 2a-2, 2a-3, 2b-1, 2b-2 y 2b-3.

45

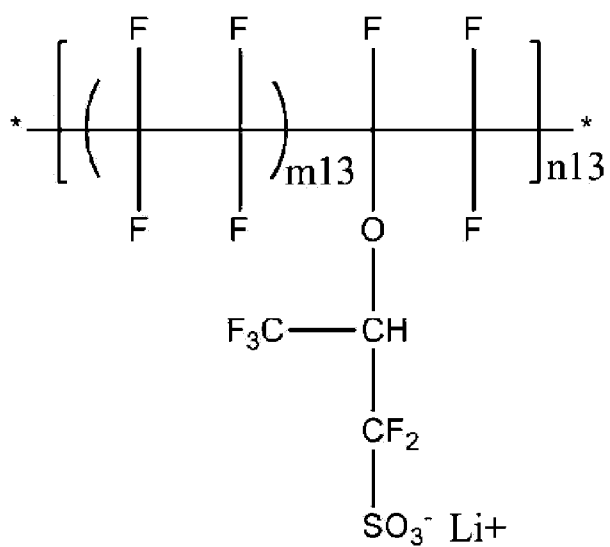
[Fórmula 2a-1]



5 [Fórmula 2a-2]



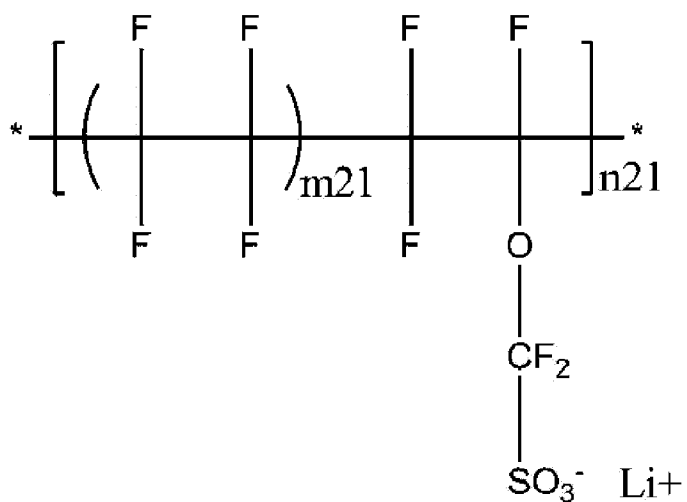
10 [Fórmula 2a-3]



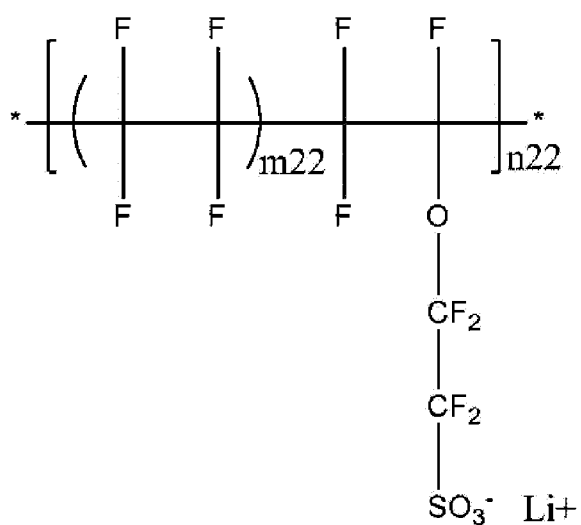
m11 a m13 y n11 a n13 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000.

En la fórmula 2a-1 a la fórmula 2a-3, una m11:n11 (razón molar), una m12:n12 (razón molar), y una m13:n13 (razón molar) puede ser cada una independientemente de 1:1 a 10:1, preferiblemente de 1:1 a 9:1, más preferiblemente de 1:1 a 7:1.

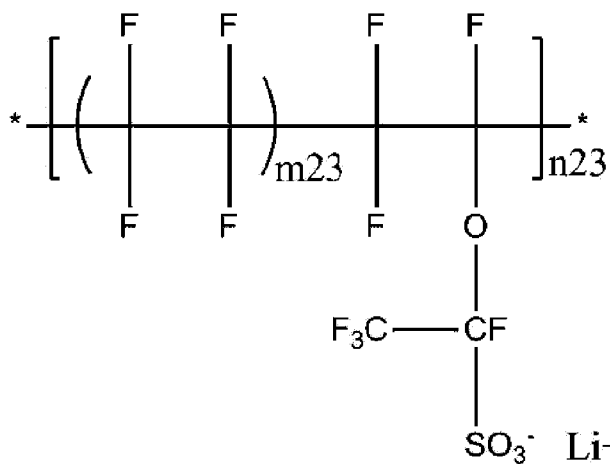
5 [Fórmula 2b-1]



10 [Fórmula 2b-2]



[Fórmula 2b-3]



15

En la fórmula 2b-1 a la fórmula 2b-3, m_{21} a m_{23} y n_{21} a n_{23} son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000.

- 5 En la fórmula 2b-1 a la fórmula 2b-3, una $m_{21}:n_{21}$ (razón molar), una $m_{22}:n_{22}$ (razón molar), y una $m_{23}:n_{23}$ (razón molar) puede ser cada una independientemente de 1:1 a 10:1, preferiblemente de 1:1 a 9:1, más preferiblemente de 1:1 a 7:1.

- 10 Mientras tanto, el electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en una partícula de electrolito sólido inorgánico y un material ferrodielectrico.

- 15 Cuando se compara con un caso en el que se usa sólo un polímero como electrolito para una batería secundaria de litio, cuando se usa una partícula de electrolito sólido inorgánico o un material ferrodielectrico que tiene mayor resistencia mecánica junto con el mismo, pueden mejorarse adicionalmente el rendimiento, así como la seguridad mecánica de una batería.

- 20 Más específicamente, una partícula de electrolito sólido inorgánico no sólo tiene mayor resistencia mecánica, sino también mayor conductividad iónica que un polímero y, por tanto, puede mejorar el efecto de movimiento de los iones de litio. Además, una partícula de electrolito sólido inorgánico no se quema fácilmente ni provoca ignición incluso en condiciones de alta temperatura de 400 °C o mayor, teniendo de ese modo seguridad a alta temperatura. Por consiguiente, cuando se usa conjuntamente la partícula de electrolito sólido inorgánico, puede mejorarse no sólo la resistencia mecánica del electrolito para una batería secundaria de litio, sino también la conductividad iónica y la seguridad a alta temperatura de la misma.

- 25 La partícula de electrolito sólido inorgánico puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, La, Zr, O, Ti, Al, Ge, P, W, Nb, Te, Ln, Si, Nd, N, S, Ba, Ga, In, F, Cl, Br, I, As, Se, Sb, Sn y Ru.

- 30 Más específicamente, la partícula de electrolito sólido inorgánico puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en NASICON ($(\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12})$, $0 < x < 3$), LISICON ($(\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4)$, $0 < x < 1$), tio-LISICON ($(\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeS}_4)$, $0 < x < 1$), LLZO ($(\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_7)$), LAGP ($(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3)$), LATP ($(\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3)$), LLTO ($(\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3)$), Li_3N , $\text{Ln}_{1/3}\text{NbO}_3$ (Ln = uno seleccionado del grupo que consiste en La, Ce, Pr y Nd), $\text{Li}_3\text{W}_2\text{Ln}_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{Te}_2\text{Ln}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{1+y}\text{Zr}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < y < 3$), $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3.25}\text{G}_{0.65}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ y $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$.

- 35 Mientras tanto, electrolitos de polímero en gel típicos o un electrolito de polímero sólido tienen el problema de que los iones de litio no se posicionan de manera uniforme en un electrolito, formando de ese modo dendritas provocadas por la no uniformidad de los gradientes de concentración de iones de litio.

- 40 Para resolver el problema, en la presente invención, como componente de un electrolito para una batería secundaria de litio, se usa un material ferrodielectrico para permitir que los iones de litio se posicionen de manera uniforme. Un material ferrodielectrico es un material que puede afectar a un campo eléctrico, o puede tener un momento dipolar mostrando un fenómeno de polarización de manera voluntaria incluso cuando no existe ningún campo eléctrico. Cuando se incluye un material ferrodielectrico en un electrolito, un campo eléctrico se ve afectado de ese modo para permitir que los iones de litio se posicionen de manera uniforme, de modo que puede suprimirse la generación de dendritas provocada por la no uniformidad de la concentración de iones de litio.

El material ferrodielectrico puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, La, O, Ti, Ge, P, Nb, Te, Ba, K, H, D, Ta, Bi, Pb, Rb y As.

- 50 Más específicamente, el material ferrodielectrico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en BaTiO_3 , KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , GeTe , SrTiO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3 , LiTaO_3 , LiNbO_3 , PbNb_2O_6 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, LiTaO_3 , PbTa_2O_6 , BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, zirconato-titanato de plomo (PZT), PT, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) y zirconato-titanato de plomo y lantano (PLZT).

- 55 Uno o más seleccionados del grupo que consiste en la partícula de electrolito sólido inorgánico y el material ferrodielectrico pueden incluirse en una cantidad de 10 partes en peso a 900 partes en peso, preferiblemente de 25 partes en peso a 400 partes en peso basado en 100 partes en peso del polímero. Cuando se incluye dentro del intervalo anterior, se suprime la generación de dendritas provocada por la flexibilidad de un polímero mientras que se mejoran la conductividad iónica, la resistencia mecánica y la seguridad a alta temperatura de un electrolito de batería secundaria de litio, de modo que puede mejorarse el rendimiento de vida útil de una batería.

- 60 Mientras tanto, cuando el polímero representado por la fórmula 1 se usa como polímero para una batería secundaria de litio, para mantener la forma del mismo de manera uniforme, el polímero representado por la fórmula 1 puede curarse usando al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un agente de fotocurado y un agente de curado térmico.

Más específicamente, un agente de curado por radiación UV y similares puede usarse normalmente como agente de fotocurado, y los ejemplos del agente de curado por radiación UV pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (HMPP), 1-hidroxi-ciclohexilfenil-cetona, benzofenona, 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-propanona, éster 2-[2-oxo-2-fenil-acetoxi-etoxi]-etilico del ácido oxi-fenilacético, éster 2-[2-hidroxietoxi]-etilico del ácido oxi-fenil-acético, alfa-dimetoxi-alfa-fenilacetofenona, 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona, óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, bis(eta-5-2,4-ciclopentadieno-1-ilo), bis[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil]titanio, 4-isobutilfenil-4'-metilfeniliodonio, hexafluorofosfato y formiato de metilbenzoílo.

Mientras tanto, los ejemplos del agente de curado térmico pueden incluir peróxido de benzoílo, peróxido de acetilo, peróxido de dilauro, peróxido de di-terc-butilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, hidroperóxido de cumilo y peróxido de hidrógeno, y al menos uno 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'-azobisdimetilvaleronitrilo (AMVN).

El agente de curado puede descomponerse por luz tal como UV a temperatura ambiente (de 5 °C a 30 °C) en una batería, o descomponerse por calor de 30 °C a 100 °C para formar un radical e iniciar una reacción de polimerización por radicales libres y, por tanto, puede reticular el polímero representado por la fórmula 1.

En este momento, el agente de fotocurado/curado térmico puede incluirse en una cantidad de 0,1 partes en peso a 10 partes en peso, más preferiblemente 0,1 partes en peso a 1 parte en peso basado en 100 partes en peso del polímero representado por la fórmula 1. Cuando el agente de curado se incluye dentro del intervalo de contenido, se facilita la reacción de reticulación entre polímeros de modo que puede formarse un electrolito para una batería secundaria de litio en un grosor uniforme y puede controlarse la tasa de polimerización dentro de un electrolito de polímero, impidiendo de ese modo una desventaja en la que el agente de curado sin reaccionar permanece y afecta de manera adversa al rendimiento de una batería.

Mientras tanto, el polímero representado por la fórmula 1 se reticula mediante una reacción por radicales, y si en primer lugar el oxígeno reacciona con un radical antes de que el polímero inicie la reacción de reticulación, puede no progresar de manera continua la reacción por radicales, de modo que puede reducirse el grado de reticulación. Por consiguiente, para facilitar la reacción de reticulación a temperatura ambiente, puede incluirse adicionalmente un inhibidor de oxígeno (inhibidor de O₂) para recoger y eliminar oxígeno. Un ejemplo representativo del inhibidor de oxígeno puede ser de fosfito de tris(2,2,2-trifluoroetil) (TFEPi).

El inhibidor de oxígeno puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de una composición de electrolito para una batería secundaria de litio. Cuando se incluye en la razón de contenido anterior, se elimina oxígeno y se impide que se produzca una reacción secundaria, de modo que la reacción de polimerización de reticulación del polímero puede avanzar de manera más eficiente.

El electrolito para una batería secundaria de litio puede ser un electrolito sólido o un electrolito en gel.

Específicamente, cuando el electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención es un electrolito sólido, el electrolito puede formarse según un método de colada de disolución típico conocido en la técnica. Es decir, el electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención puede disolverse en un disolvente orgánico que va a prepararse en forma de disolución de recubrimiento, y luego puede recubrirse de manera flexible (formación de película de colada) sobre un sustrato de soporte, y secarse para formar una forma de película.

En este momento, como sustrato de soporte, puede usarse un sustrato de vidrio, poli(tereftalato de etileno) (PET), Teflon o una película de FEP, y similares, o un electrodo o un separador.

Mientras tanto, cuando el electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención es un electrolito sólido, el electrolito puede formarse, para facilitar el paso de un catión (Li⁺) que es un agente de transferencia de iones, y minimizar el deterioro en el rendimiento según el volumen total de una batería secundaria de litio mientras que se mantiene la resistencia por encima de un nivel predeterminado, en un grosor de 0,1 μm a 300 μm, más específicamente, de 10 μm a 100 μm, incluso más específicamente de 10 μm a 50 μm. Además, cuando se aplica un electrolito sólido a una batería secundaria de litio, el electrolito sólido puede usarse como sustituto para un separador. Sin embargo, cuando un electrolito que va a prepararse finalmente es un electrolito en gel, se forma un electrolito sólido en forma de película para que tenga un grosor de 2 μm o menos, más preferiblemente de 20 nm a 2 μm.

Mientras tanto, cuando el electrolito para una batería secundaria de litio de la presente invención es un electrolito en gel, se usa conjuntamente una disolución de electrolito no acuoso para mejorar las propiedades de transferencia de iones y al mismo tiempo, implementar un sistema de electrolitos que es más estable que un electrolito líquido.

El electrolito no acuoso incluye, específicamente, una sal de electrolito y un disolvente de electrolito no acuoso. La sal de electrolito puede incluirse para mejorar la conductividad iónica. Puede usarse cualquier sal de electrolito sin ninguna limitación particular siempre que se use normalmente en una sal de electrolito. Por ejemplo, la sal de electrolito puede incluir al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en H^+ , Li^+ , Na^+ y K^+ , y como anión, al menos un anión 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^- , $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $PF_4C_2O_4^-$, $PF_2C_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- y $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$. Específicamente, la sal de electrolito puede incluir una sal de litio que contiene Li^+ como catión, específicamente, un único material o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en $LiCl$, $LiBr$, LiI , $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCH_3CO_2$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $LiAlO_4$ y $LiCH_3SO_3$. Específicamente, la sal de electrolito puede incluir un único material o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiCH_3CO_2$, $LiCF_3CO_2$, $LiCH_3SO_3$, $LiFSI$, $LiTFSI$ y $LiN(C_2F_5SO_2)_2$.

Mientras tanto, la sal de electrolito puede incluir uno cualquiera o más de los mismos dentro de un intervalo normalmente utilizable, y para obtener un efecto óptimo de formar una película anticorrosiva sobre la superficie de un electrodo, puede incluirse en una concentración de 0,5 M a 4 M en una disolución de electrolito no acuoso. Si la concentración de la sal de electrolito es mayor de 4 M, la viscosidad es alta, de modo que pueden reducirse significativamente las propiedades de transferencia de iones.

El disolvente de electrolito no acuoso no está limitado siempre que pueda minimizar la descomposición mediante una reacción de oxidación y similares durante la carga y descarga de una batería secundaria de litio, y puede presentar propiedades deseadas junto con un aditivo. Por ejemplo, un disolvente a base de éster, un disolvente a base de éter, o un disolvente a base de amida puede usarse solo o en combinación de dos o más de los mismos.

Los ejemplos del disolvente a base de éter pueden ser al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter, etil propil éter, 1,3-dioxolano (DOL) y 2,2-bis(trifluorometil)-1,3-dioxolano (TFDOL).

Además, el disolvente a base de éster puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato lineal, un compuesto de éster lineal y un compuesto de éster cíclico.

Los ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico pueden incluir al menos uno 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).

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 fluorometilmetilo (FMMC), carbonato de fluoroetilmetilo (FEMC), carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo, o una mezcla de dos o más de los mismos.

Los ejemplos específicos del compuesto de éster lineal pueden incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo y propionato de butilo, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero no se limitan a los mismos.

Los ejemplos específicos del compuesto de éster cíclico pueden incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ϵ -caprolactona, o una mezcla de dos o más de las mismas, pero no se limitan a las mismas.

Entre los disolventes a base de éster, cuando se mezclan un compuesto a base de carbonato cíclico que es un disolvente orgánico de alta viscosidad que tiene una alta constante dieléctrica, que disocia de ese modo una sal de electrolito en un electrolito bien y un compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad y una baja constante dieléctrica, tal como carbonato de fluorometilmetilo (FMMC) o carbonato de fluoroetilmetilo (FEMC), y un compuesto a base de éster lineal en una razón apropiada y se usan, puede prepararse una disolución de electrolito que tenga una alta conductividad eléctrica.

Particularmente, como disolución de electrolito no acuoso, cuando se usan un disolvente a base de éter, un disolvente a base de éster, y similares solos o en combinación, es más preferible que se incluya al menos un compuesto a base de flúor. El compuesto a base de flúor puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2,2-bis(trifluorometil)-1,3-dioxolano, que es un compuesto a base de éter, carbonato de fluoroetileno (FEC), que es un compuesto de carbonato cíclico, y carbonato de fluorometilmetilo (FMMC) y carbonato de fluoroetilmetilo (FEMC) que son compuestos de carbonato lineales. Es preferible que el compuesto a base de flúor se incluya al 1 % en volumen o mayor basado en el volumen total de un disolvente de electrolito no acuoso.

Mientras tanto, para impedir que se volatilice la disolución de electrolito no acuoso y mantener una forma de electrolito en gel de la misma, puede usarse adicionalmente un disolvente orgánico no volátil que tiene un alto punto de ebullición tal como tetraglima.

La cantidad del disolvente de electrolito no acuoso que va a usarse no está particularmente limitada. Sin embargo, la disolución de electrolito no acuoso puede usarse dentro de un intervalo de contenido capaz de impregnar suficientemente un conjunto de electrodos mediante un método típico, y puede usarse dentro de un intervalo capaz de garantizar la uniformidad de una película cuando se forma un electrolito de polímero en gel, y garantizar suficientemente la resistencia mecánica, el grosor de película delgada y el efecto de conductividad iónica.

Además, la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede incluir además un líquido iónico si es necesario.

El líquido iónico es un componente que tiene alta conductividad iónica, de modo que mejorando el movimiento de los iones de litio (flujo de Li^+) en un electrolito en gel, un fenómeno en el que Li^+ se deposita sobre o se decapa de la superficie de un electrodo negativo no se forma para suprimir la generación de dendritas de litio, y las propiedades retardantes de la llama del mismo puede proporcionar estabilidad cuando se aplica en el interior de una batería.

Por ejemplo, el líquido iónico puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en trifluorometanosulfonato de dietilmetilamonio, trifluorometanosulfonato de dimetilpropilamonio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N,N-dietil-N-metil-N-(2-metoxietil)amonio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-metil-N-propilpiperidinio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio y sulfonimida de metilpropilpiperidiltrifluorometano.

El líquido iónico puede incluirse en una cantidad del 50 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso, específicamente del 0,01 % en peso al 50 % en peso, más específicamente del 0,01 % en peso al 20 % en peso. Cuando el líquido iónico se incluye dentro del intervalo anterior, se mantiene un determinado nivel de viscosidad para mejorar la movilidad de los iones de litio y para proporcionar un efecto de movimiento de los iones de litio uniforme, de modo que puede suprimirse la formación de dendritas de litio sobre la superficie de un electrodo negativo.

Método de preparación de un electrolito para una batería secundaria de litio

A continuación, se describirá un método para preparar un electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención.

El método para preparar un electrolito para una batería secundaria de litio varía dependiendo de si un electrolito que va a prepararse es un electrodo sólido o un electrolito en gel.

En primer lugar, se describirá un método para preparar un electrolito sólido de entre electrolitos para una batería secundaria de litio. El método incluye (1) preparar una composición para un electrolito, (2) recubrir la composición para un electrolito, y (3) secar la composición recubierta para un electrolito.

Específicamente, cuando se realizan las etapas (1) a (3), puede formarse un electrolito sólido y, después de eso, cuando se realiza adicionalmente una etapa (4) de impregnar el electrolito sólido recubierto en una disolución de electrolito no acuoso, puede formarse un electrolito en gel.

Mientras tanto, cuando se prepara el electrolito para una batería secundaria de litio, si se usa un polímero representado por la fórmula 1 como polímero, después de la etapa (3) y antes de la etapa (4), puede incluirse adicionalmente una etapa de curado de reticular el polímero según la fórmula 1 usando un agente de fotocurado/curado térmico para garantizar la resistencia mecánica.

(1) Preparación de la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio

Se prepara una composición para un electrolito para una batería secundaria de litio que incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en un disolvente orgánico, un polímero, una partícula de electrolito sólido inorgánico y un material ferrodielectrico. En este momento, el polímero, la partícula de electrolito sólido inorgánico y el material ferrodielectrico son los mismos que los descritos anteriormente y, por tanto, se omitirán las descripciones de los mismos.

Como disolvente orgánico, puede usarse un disolvente orgánico volátil que tiene un bajo punto de ebullición para facilitar la eliminación del mismo, y los ejemplos representativos del mismo pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N,N'-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF) y acetonitrilo (AN). Específicamente, es preferible N-metil-2-pirrolidona.

La cantidad del disolvente orgánico que va a usarse no está particularmente limitada siempre que sea una cantidad que pueda eliminarse fácilmente después de disolverse un polímero y recubrirse de manera uniforme. Específicamente, el disolvente orgánico puede usarse en una cantidad de aproximadamente 100 partes en peso a 10.000 partes en peso, específicamente de 1.000 partes en peso a 10.000 partes en peso basado en 100 partes en peso del polímero.

Cuando la cantidad del disolvente orgánico que va a usarse está dentro del intervalo anterior, un polímero se disuelve fácilmente en el disolvente orgánico posteriormente, y puede formarse una película de un grosor uniforme usando una composición para un electrolito. Incluso después de formarse una película, la película puede retirarse fácilmente de modo que puedan impedirse los problemas provocados por una película residual tal como la generación de reacciones secundarias o el deterioro de la resistencia mecánica de un electrolito.

Mientras tanto, si se usa un polímero representado por la fórmula 1 como polímero, para reticular el polímero representado por la fórmula 1, cuando se prepara la composición para un electrolito, puede incluirse al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un agente de fotocurado y un agente de curado térmico para formar la composición para un electrolito. Puesto que ya se han descrito el agente de fotocurado y el agente de curado térmico, se omitirán las descripciones de los mismos.

(2) Recubrimiento de la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio

A continuación, se describirá una etapa de recubrimiento de una composición para un electrolito para una batería secundaria de litio. Como método de recubrimiento, puede usarse un método de recubrimiento típico. Por ejemplo, puede usarse recubrimiento con barra, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por boquilla de ranura, recubrimiento manual, recubrimiento por pulverización y similares, y puede usarse un método de los mismos solo, o pueden usarse dos o más métodos de los mismos en combinación.

En este momento, la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio puede recubrirse sobre una superficie de un sustrato de soporte, y el tipo de sustrato de soporte puede variar dependiendo de la forma de un electrolito. Por ejemplo, se prepara un electrolito sólido independiente en forma de película, y se interpone (se introduce) entre un electrodo negativo, un electrodo positivo, y un separador que ya se han fabricado. Por tanto, el electrolito sólido independiente se recubre sobre un sustrato de soporte tal como un sustrato de vidrio, una película de FEP, PET (poli(tereftalato de etileno)) o Teflon y similares, y luego se forma finalmente en forma de una película separada del sustrato de soporte.

Mientras tanto, cuando se usa un electrodo de composición o un separador como sustrato de soporte, el electrolito sólido independiente se recubre directamente sobre el electrodo negativo, electrodo positivo y separador recubiertos y, por tanto, no puede separarse del sustrato de soporte.

Mientras tanto, controlando la cantidad de la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio que va a recubrirse, puede controlarse de manera apropiada el grosor de un electrolito para una batería secundaria de litio que va a formarse finalmente. En este momento, dependiendo de si el tipo de un electrolito que va a prepararse posteriormente es un electrolito en gel o un electrolito sólido, puede controlarse de manera diferente el grosor del electrolito.

(3) Secado de la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio

A continuación, la composición recubierta para un electrolito para una batería secundaria de litio se seca para eliminar un disolvente orgánico incluido en la composición.

Las condiciones de secado no están particularmente limitadas a una temperatura específica. Sin embargo, para minimizar el daño a los componentes en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio, el secado se realiza en condiciones de vacío y en condiciones de temperatura de 25 °C a 100 °C, más preferiblemente de 40 °C a 80 °C hasta que se elimina el disolvente orgánico.

En este momento, tal como se menciona en la etapa (2), cuando el electrolito sólido es un electrolito sólido independiente, después de secarse la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio, se incluye adicionalmente una etapa de separar la misma del sustrato de soporte.

Mientras tanto, cuando un electrolito sólido se recubre sobre una superficie de al menos uno de un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador, el electrolito sólido se dispone sobre una superficie de al menos uno del electrodo negativo, el electrodo positivo y el separador y, por tanto, puede usarse inmediatamente sin tener que separarse.

En este momento, puede controlarse el grosor del electrolito sólido preparado a través de la etapa de secado. El grosor del electrolito sólido de tipo película es preferiblemente tan delgado como sea posible teniendo en cuenta la conductividad iónica, pero puede ser específicamente de 0,1 μm a 300 μm , más específicamente de 10 μm a

100 μm , incluso más específicamente de 10 μm a 50 μm .

Cuando el grosor del electrolito sólido está dentro del intervalo anterior, la resistencia de la película puede mantenerse por encima de un nivel predeterminado, puede facilitarse el paso de un catión (Li^+) y similares que es un agente de transferencia de iones, y puede minimizarse el deterioro en el rendimiento según el volumen total de una batería secundaria de litio. Sin embargo, cuando un electrolito que va a prepararse finalmente es un electrolito en gel, se forma un electrolito sólido en forma de película para que tenga un grosor de 2 μm o menos, más preferiblemente de 20 nm a 2 μm .

Mientras tanto, cuando se usa un polímero representado por la fórmula 1, después de la etapa (3) o simultáneamente y antes de la etapa (4), para provocar una reacción de curado para reticular el polímero representado por la fórmula 1, puede aplicarse luz tal como UV o un rayo gamma (fotocurado), o puede aplicarse adicionalmente calor (curado térmico).

Por ejemplo, puede realizarse un procedimiento de fotocurado mediante exposición bajo una atmósfera UV desde aproximadamente 30 segundos hasta 10 minutos.

Alternativamente, puede realizarse un procedimiento de curado térmico en condiciones inertes durante de 5 horas a 24 horas en un intervalo de temperatura de 40 °C a 70 °C.

Cuando se realiza un procedimiento de curado bajo una atmósfera inerte tal como se describió anteriormente, se bloquea de manera fundamental la reacción entre el oxígeno y los radicales en la atmósfera para aumentar el grado de reacción de la reticulación hasta el punto de que no esté presente polímero sin reaccionar. Por consiguiente, es posible impedir el deterioro en la resistencia mecánica y en la capacidad de transporte de iones que es provocado por el polímero que no participa en la reacción de reticulación pero que queda dentro del electrolito.

Para las condiciones de atmósfera inerte, puede usarse un gas que tenga baja reactividad conocido en la técnica. Particularmente, puede usarse al menos un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, argón, helio y xenón.

(4) Impregnación del electrolito recubierto en una disolución de electrolito no acuoso

Cuando se prepara un electrolito en gel, después de secar o secar y curar una composición para un electrolito para una batería secundaria de litio a través de la etapa (3), se incluye adicionalmente una etapa de impregnación del mismo en una disolución de electrolito no acuoso.

Específicamente, una composición seca para un electrolito para una batería secundaria de litio se impregna en la disolución de electrolito no acuoso para preparar la composición en forma de electrolito en gel en el que están presentes conjuntamente fases sólido-líquido.

Por ejemplo, el electrolito sólido se forma sobre una superficie de uno o más seleccionados de un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador, y luego uno o más del electrodo negativo, el electrodo positivo y el separador en el que se forma el electrolito sólido se coloca dentro de un conjunto de electrodos, o un electrolito sólido independiente se coloca dentro de un conjunto de electrodos; y luego se recibe en una carcasa de batería. Después de eso, cuando se inyecta en la misma una disolución de electrolito no acuoso para impregnar el electrolito sólido, el electrolito sólido no se disuelve en la disolución de electrolito no acuoso, sino que se hincha para formar un electrolito en gel.

Batería secundaria de litio

Mientras tanto, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrolito para una batería secundaria de litio. Más específicamente, la batería secundaria de litio incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito, e incluye además un separador si es necesario. En este momento, el electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención se dispone sobre una superficie o ambas superficies de al menos uno del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, o se forma sobre una superficie o ambas superficies de los mismos. El electrolito para una batería secundaria de litio puede ser un electrolito sólido o un electrolito en gel.

En primer lugar, se describirá un electrodo positivo. El electrodo positivo puede fabricarse formando una capa de material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo.

La capa de material activo de electrodo positivo puede prepararse mediante el recubrimiento de una suspensión de material activo de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante de electrodo positivo, un material conductor de electrodo positivo y un disolvente, seguido de secado y prensado con rodillo.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin

provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares.

- 5 El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de la intercalación y desintercalación reversible de litio, y específicamente, puede incluir un óxido compuesto de litio-metal que contiene uno o más metales tales como cobalto, manganeso, níquel o aluminio, y litio. Más específicamente, el óxido compuesto de litio-metal 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, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (donde $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (donde $0 < z < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (donde $0 < y < 1$), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (donde $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (donde $0 < z < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_4$ (donde $0 < p < 2$, $0 < q < 2$, $0 < r < 2$, $p+q+r=2$, etc.), o un óxido litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{As}_s)\text{O}_2$ (donde A se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg, y Mo, y p2, q2, r3, y s2 son cada uno una fracción atómica de elementos independientes, y $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$, $p_2+q_2+r_3+s_2=1$, etc.) y similares, y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.
- 10
- 15
- 20 Entre estos, debido al hecho de que pueden aumentarse las propiedades de capacidad y la estabilidad de una batería, el óxido compuesto de litio-metal puede ser LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , un óxido de litio níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, etc.).
- 25 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 70 % en peso al 98 % en peso, específicamente del 80 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total de sólidos de una suspensión de material activo de electrodo positivo. En este momento, cuando el contenido del material activo de electrodo positivo es del 70 % en peso o menos, se reduce la densidad de energía y, por tanto, puede reducirse la capacidad.
- 30 El aglutinante de electrodo positivo es un componente para ayudar en la unión de un material activo de electrodo positivo y un material conductor de electrodo positivo, y en la unión a un colector de corriente, y se añade normalmente en una cantidad del 1 al 15 % en peso, específicamente del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de sólidos de una suspensión de material activo de electrodo positivo. Los ejemplos del aglutinante de electrodo positivo pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, y similares.
- 35
- 40 El material conductor de electrodo positivo se añade normalmente en una cantidad del 1 al 15 % en peso, específicamente del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de sólidos de una suspensión de material activo de electrodo positivo.
- 45 El material conductor de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Los ejemplos del material conductor pueden incluir polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; polvo de grafito que tiene una estructura de cristal muy desarrollada tal como grafito natural, grafito artificial, o grafito; fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; una fibra corta 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. Como material conductor de electrodo positivo, puede usarse un material conductor disponible comercialmente bajo los títulos de la serie de negro de acetileno (empresa Chevron Chemical), negro de Denka (Denka Singapore Private Limited), productos de la empresa Gulf Oil, negro de Ketjen, serie EC (empresa ArmaK), Vulcan XC-72 (empresa Cabot), y Super P (empresa Timcal).
- 50
- 55 El disolvente puede incluir N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad tal que se logre una viscosidad preferida cuando se incluyan el material activo de electrodo positivo y, de manera selectiva, un aglutinante de electrodo positivo y un material conductor de electrodo positivo, y similares. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que la concentración de sólidos que incluyen el material activo de electrodo positivo y, de manera selectiva, el aglutinante de electrodo positivo y el material conductor de electrodo positivo sea del 80 % en peso al 99 % en peso, preferiblemente del 85 % en peso al 99 % en peso.
- 60

- 65 El electrodo negativo puede fabricarse formando una capa de material activo de electrodo negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo. La capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse mediante el recubrimiento de una suspensión de material activo de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante de electrodo negativo, un material conductor de electrodo negativo, y un disolvente, seguido de secado y prensado con rodillo. Mientras tanto, como electrodo negativo, puede usarse un colector de corriente de

electrodo negativo de metal o el propio colector de corriente de electrodo negativo carbono.

El colector de corriente de electrodo negativo tiene normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata 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 de tal como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de material textil no tejido.

Además, el material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un material de carbono capaz de intercalación/desintercalación reversible de metales de litio y iones de litio, un material capaz de dopar y desdopar litio, un metal o una aleación del metal y litio, un óxido compuesto metálico, y litio, y un óxido de metal de transición.

Como material de carbono capaz de la intercalación/desintercalación reversible de metales de litio, puede usarse un material activo de electrodo negativo a base de carbono usado habitualmente en una batería secundaria de iones de litio sin ninguna limitación particular, y los ejemplos del mismo pueden incluir un carbono cristalino, un carbono amorfo, o una combinación de los mismos. Los ejemplos del carbono cristalino pueden incluir grafito tal como un grafito natural o grafito artificial irregular, plano, en escamas, esférico o fibroso, y los ejemplos del carbono amorfo pueden incluir carbono blando (carbón cocido a baja temperatura) o carbono duro, carburos de brea de mesofase, coques cocidos, y similares.

Como el metal o la aleación del metal y litio, puede usarse un metal seleccionado del grupo que consiste en Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al y Sn, o una aleación del metal y litio.

Como óxido compuesto metálico, uno seleccionado del grupo que consiste en PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_3O_4 , Sb_2O_3 , GeO , GeO_3 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $\text{Li}_{x1}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x1 \leq 1$), $\text{Li}_{x2}\text{WO}_2$ ($0 \leq x2 \leq 1$) y $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x3}\text{Me}'_{y3}\text{O}_{z2}$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': un elemento en cada uno del grupo 1, el grupo 2 y el grupo 3 de la tabla periódica, $0 < x3 \leq 1$; $1 \leq y3 \leq 3$; $1 \leq z2 \leq 8$).

El material capaz de dopar y desdopar litio puede ser un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, SiO_{x4} ($0 < x4 < 2$), una aleación de Si (un metal incluido en la aleación es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras y una combinación de los mismos, pero no Si), Sn, SnO_2 , una aleación de Sn (un metal incluido en la aleación es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras y una combinación de los mismos, pero no Sn), y similares, o al menos uno de los mismos puede mezclarse con SiO_2 y usarse. El metal incluido en la aleación puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, y una combinación de los mismos.

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

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 70 % en peso al 98 % en peso, específicamente del 80 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total de sólidos de una suspensión de material activo de electrodo negativo.

El aglutinante de electrodo negativo es un componente para ayudar en la unión de un material conductor de electrodo negativo y un material activo de electrodo negativo, y un colector de corriente electrodo negativo, y se añade normalmente en una cantidad del 1 al 15 % en peso, específicamente del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de sólidos de una suspensión de material activo de electrodo negativo. Los ejemplos del aglutinante de electrodo negativo pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, y similares.

El material conductor de electrodo negativo es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad de un material activo de electrodo negativo, y puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 15 % en peso, específicamente del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de sólidos de una suspensión de material activo de electrodo negativo. El material conductor de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de

canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra de metal; un óxido de metal 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.

El disolvente puede incluir agua o N-metil-2-pirrolidona (NMP), alcohol, y similares, y puede usarse en una cantidad de modo que se logra una viscosidad preferida cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo y, de manera selectiva, un aglutinante de electrodo negativo y un material conductor de electrodo negativo, y similares. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de modo que la concentración de sólidos que incluyen el material activo de electrodo negativo y, de manera selectiva, el aglutinante y el material conductor es del 80 % en peso al 99 % en peso, preferiblemente del 85 % en peso al 99 % en peso.

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

El separador sirve para bloquear el cortocircuito interno en ambos electrodos y para impregnar un electrolito, y puede formarse preparando en primer lugar una composición de separador mezclando una resina polimérica, una carga y un disolvente, y luego recubriendo la composición de separador directamente sobre una porción superior de un electrodo seguido de secado para formar una película de separador, o colando la composición de separador sobre un soporte seguido de secado, y laminando una película de separador deslaminada del soporte sobre la porción superior del electrodo.

Como separador, puede usarse una película polimérica porosa usada normalmente como separador, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada con un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno, y un copolímero de etileno-metacrilato solo, o en una forma laminada de los mismos. Alternativamente, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado de una fibra de vidrio que tiene un alto punto de fusión o una fibra de poli(tereftalato de etileno), pero la presente invención no se limita a los mismos.

En este momento, el diámetro de poro del separador poroso es normalmente de 0,01 μm a 50 μm , y la porosidad del mismo puede ser del 5 % al 95 %. Además, el grosor del separador poroso puede estar normalmente en el intervalo de 5 μm a 300 μm .

Modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención con referencia a los ejemplos específicos.

I. Electrolito sólido para una batería secundaria de litio y batería secundaria de litio

1. Ejemplo 1

(1) Fabricación del electrodo

Se añadieron el 94 % en peso de un compuesto de LiCoO_2 de nivel de 4,2 V como material activo de electrodo positivo, el 4 % en peso de negro de carbono como material conductor, y el 2 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (a continuación en el presente documento, NMP) que es un disolvente para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo (contenido de sólidos del 90 % en peso).

Se aplicó la suspensión de material activo de electrodo positivo sobre la superficie de una película delgada de aluminio (Al) que tiene un grosor de 20 μm , y luego se secó para preparar una placa de electrodo positivo sobre la que se forma una capa de material activo de electrodo positivo.

Se aplicó un metal de litio sobre una película delgada de Cu, y luego se prensó con rodillo para preparar una placa de electrodo negativo que tenía un grosor de 20 μm .

(2) Preparación de un electrolito sólido para una batería secundaria de litio

A 90 g de un disolvente orgánico (NMP), se le introdujeron 4 g de un polímero representado por la fórmula 1b (peso molecular promedio en peso (M_w) = 50.000, $a_2=380$, $b_2=380$, $c_2=380$), 6 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico (LLZO), seguido adicionalmente de la introducción de 0,08 g de 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (HMPP) como agente de fotocurado al mismo y agitación para preparar una composición para un electrolito para una batería secundaria de litio. Después de eso, se aplicó la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio sobre una superficie de la placa de electrodo negativo, se secó para eliminar todo el disolvente orgánico (NMP), y se curó exponiendo en una atmósfera UV durante 2 minutos para formar un electrolito sólido que tenía un grosor de

50 μm sobre la placa de electrodo negativo.

(3) Fabricación de una batería secundaria de litio

- 5 Se laminaron secuencialmente el electrodo positivo y el electrodo negativo sobre el que se forma el electrolito sólido fabricados de modo que el electrolito sólido está orientado hacia el electrodo positivo para fabricar un conjunto de electrodos. Después de eso, se recibió el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa para fabricar una batería secundaria de litio de un nivel de 4,2 V.

10 2. Ejemplo 2

- Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, se introdujeron 6 g de LGPS ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio en lugar de LLZO como partícula de electrolito sólido inorgánico.

15 3. Ejemplo 3

- Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, se introdujeron 6 g de BaTiO_3 como material ferrodielectrico en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio en lugar de una partícula de electrolito sólido inorgánico (LLZO).

20 4. Ejemplo 4

- Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, se introdujeron 4 g de un polímero (peso molecular promedio en peso (M_w) = 100.000) representado por la fórmula 1c en lugar del polímero representado por la fórmula 1b.

25 5. Ejemplo 5

- Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 4 excepto porque cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, se introdujo adicionalmente el 1 % en peso de TEPI como inhibidor de oxígeno a la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

30 6. Ejemplo 6

- 40 Cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, a 99 g de un disolvente orgánico (NMP), se le introdujeron 1 g de un polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2a-2 (peso molecular promedio en peso (M_w) = 100.000, $m_{12}=600$, $n_{12}=150$, $m_{12}:n_{12}=4:1$) y 1,5 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico (LLZO), seguido de agitación para preparar una composición para un electrolito para una batería secundaria de litio. Después de eso, se aplicó la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio sobre una superficie de la placa de electrodo negativo, y se eliminó todo el disolvente orgánico (NMP) para formar un electrolito sólido que tenía un grosor de 30 μm sobre la placa de electrodo negativo.

45 7. Ejemplo 7

- 50 Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 6 excepto porque cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, se introdujeron 1,5 g de LGPS ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio en lugar de LLZO como electrolito sólido inorgánico.

55 8. Ejemplo 8

- Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 6 excepto porque cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, se introdujeron 1,5 g de BaTiO_3 como material ferrodielectrico en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio en lugar de una partícula de electrolito sólido inorgánico (LLZO).

60 9. Ejemplo de referencia 9

- Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 6 excepto porque se introdujo 1 g de un polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2a-3 (peso molecular promedio en peso (M_w) = 50.000, $m_{13}=320$,

n13=80, m13:n13=4:1) en lugar del polímero que incluye una unidad de repetición representada por 2a-2.

10. Ejemplo 10

- 5 Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 6 excepto porque cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, se introdujeron 4 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico LLZO en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

10 11. Ejemplo 11

- Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 6 excepto porque cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, se introdujeron 4 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico LGPS en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

12. Ejemplo 12

- 20 Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 8 excepto porque, cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, se introdujeron 4 g de un material ferrodielectrico BaTiO₃ en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

13. Ejemplo comparativo 1

- 25 Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usaron 4 g de un copolímero de poli(óxido de etileno) lineal (L-PEO, peso molecular promedio en peso (Mw) = 100.000) en lugar del polímero representado por la fórmula 1b.

30 14. Ejemplo comparativo 2

- Cuando se preparó el electrolito sólido para una batería secundaria de litio, a 90 g de un disolvente orgánico (NMP), se le introdujeron 10 g de un polímero representado por la fórmula 1b, seguido adicionalmente de la introducción de 0,08 g de 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (HMPP) como agente de fotocurado al mismo y agitación para preparar una composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

15. Ejemplo comparativo 3

- 40 Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 6 excepto porque se usaron 1 g de un copolímero de polietilenglicol lineal (L-PEG, peso molecular promedio en peso (Mw) = 100.000) en lugar del polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2a-2.

45 16. Ejemplo comparativo 4

- Se fabricaron un electrolito sólido para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 6 excepto porque no se introdujeron 1,5 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico LLZO en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

50 II. Electrolito en gel para una batería secundaria de litio y batería secundaria de litio

1. Ejemplo 13

55 (1) Fabricación de electrodo

- Se añadieron el 94 % en peso de un compuesto de LiCoO₂ de nivel de 4,2 V como material activo de electrodo positivo, el 4 % en peso de negro de carbono como material conductor, y el 2 % en peso de PVDF como componente de aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) que es un disolvente para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo (contenido de sólidos del 90 % en peso).

Se aplicó la suspensión de material activo de electrodo positivo sobre la superficie de una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de 20 μm, y luego se secó para preparar una placa de electrodo positivo sobre la que se forma una capa de material activo de electrodo positivo.

Se aplicó un metal de litio sobre una película delgada de Cu, y luego se prensó con rodillo para preparar una placa

de electrodo negativo que tenía un grosor de 20 μm .

(2) Fabricación de una batería secundaria de litio

A 95 g de NMP, se introdujeron 2 g de un polímero representado por la fórmula 1b (peso molecular promedio en peso (M_w) = 50.000, $a_2=380$, $b_2=380$, $c_2=380$), 3 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico (LLZO), seguido adicionalmente de la introducción de 0,04 g de 2-hidrox-2-metilpropiofenona (HMPP) como agente de fotocurado al mismo y agitación para preparar una composición para un electrolito para una batería secundaria de litio. Después de eso, se aplicó la composición para un electrolito sobre una superficie de la placa de electrodo negativo, se secó para retirar todo el disolvente orgánico (NMP), y se curó exponiendo en una atmósfera UV durante 2 minutos para formar un electrolito sólido que tenía un grosor de 1 μm sobre la placa de electrodo negativo.

Se laminaron secuencialmente el electrodo positivo/separador a base de poliolefina (grosor: 20 μm)/electrodo negativo sobre el que se forma un electrolito sólido para fabricar un conjunto de electrodos. Después de eso, se recibió el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa.

Después de eso, se inyectaron 500 μl de un disolvente orgánico no acuoso en el que se disuelve 1 M de LiPF_6 (FEC:EMC = 3:7 % en volumen) para fabricar una batería secundaria de litio (celda completa) de un nivel de 4,2 V que incluye un electrolito en gel para una batería secundaria de litio formado impregnando la disolución de electrolito no acuoso en el electrolito sólido.

2. Ejemplo 14

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto porque se introdujeron 3 g de LGPS ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio en lugar de LLZO como partícula de electrolito sólido inorgánico.

3. Ejemplo 15

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto porque se introdujeron 3 g de BaTiO_3 como material ferrodielectrico en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio en lugar de una partícula de electrolito sólido inorgánico (LLZO).

4. Ejemplo 16

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto porque se introdujeron 2 g de un polímero (peso molecular promedio en peso (M_w) = 100.000) representado por la fórmula 1c en lugar del polímero representado por la fórmula 1b.

5. Ejemplo 17

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto porque se introdujo adicionalmente el 1 % en peso de TEPI como inhibidor de oxígeno a la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

6. Ejemplo 18

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto porque se introdujeron adicionalmente 100 μl de un líquido iónico (Pyr13-FSI) después de inyectarse la disolución de electrolito no acuoso.

7. Ejemplo 19

A 99 g de NMP, se le introdujo 1 g de un polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2a-2 (peso molecular promedio en peso (M_w) = 100.000, $m_{12}=600$, $n_{12}=150$, $m_{12}:n_{12}=4:1$) y 1,5 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico (LLZO), seguido de agitación para preparar una composición para un electrolito para una batería secundaria de litio. Después de eso, se aplicó la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio sobre una superficie de la placa de electrodo negativo, y se eliminó todo el disolvente orgánico (NMP) para formar un electrolito sólido que tenía un grosor de 1,0 μm sobre la placa de electrodo negativo.

Se laminaron secuencialmente el electrodo positivo, el electrodo negativo que incluye un electrolito sólido y el separador a base de poliolefina (grosor: 20 μm) fabricados para fabricar un conjunto de electrodos. Después de eso,

se recibió el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa.

Después de eso, se inyectaron 700 µl de un disolvente orgánico no acuoso en el que se disuelve 1 M de LiPF_6 (FEC:EMC = 3:7 % en volumen) para fabricar una batería secundaria de litio (celda completa) de un nivel de 4,2 V que incluye un electrolito en gel para una batería secundaria de litio formado impregnando la disolución de electrolito no acuoso en el electrolito sólido.

8. Ejemplo 20

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 19 excepto porque se introdujeron 1,5 g de LGPS como partícula de electrolito sólido inorgánico en lugar de LLZO.

9. Ejemplo 21

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 19 excepto porque se introdujeron 1,5 g de BaTiO_3 como material ferrodielectrico en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio en lugar de 1,5 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico LLZO.

10. Ejemplo de referencia 22

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 19 excepto porque se introdujo 1 g de un polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2a-3 (peso molecular promedio en peso (M_w) = 50.000, $m_{13}=320$, $n_{13}=80$, $m_{13}:n_{13}=4:1$) en lugar del polímero que incluye una unidad de repetición representada por 2a-2 (peso molecular promedio en peso (M_w) = 100.000, $m_{12}=600$, $n_{12}=150$, $m_{12}:n_{12}=4:1$).

11. Ejemplo 23

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 19 excepto porque se introdujeron 4 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico LLZO en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

12. Ejemplo 24

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 19 excepto porque se introdujeron 4 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico LGPS en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

13. Ejemplo 25

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 19 excepto porque se introdujeron 4 g de BaTiO_3 como material ferrodielectrico en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

14. Ejemplo 26

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 19 excepto porque cuando se fabricó una batería secundaria de litio en el ejemplo 19, se introdujeron adicionalmente 140 µl de un líquido iónico (Pyr13-FSI) después de inyectarse la disolución de electrolito no acuoso.

15. Ejemplo comparativo 5

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto porque se usaron 2 g de un copolímero de poli(óxido de etileno) lineal (L-PEO, peso molecular promedio en peso (M_w) = 100.000) para la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio en lugar del polímero representado por la fórmula 1b.

16. Ejemplo comparativo 6

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto porque a 95 g de un disolvente orgánico (NMP), se introdujeron 5 g de un polímero representado por la fórmula 1b (peso molecular promedio en peso (M_w) = 50.000, $a_2=380$, $b_2=380$, $c_2=380$), seguido adicionalmente de la introducción de 0,04 g de 2-hidroxi-2-metilpropiofenona

(HMPP) como agente de fotocurado al mismo y agitación para preparar una composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

17. Ejemplo comparativo 7

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 19 excepto porque se usó 1 g de un copolímero de polietilenglicol lineal (L-PEG, peso molecular promedio en peso (Mw) = 100.000) para la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio en lugar del polímero que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula 2a-2.

18. Ejemplo comparativo 8

Se fabricaron un electrolito en gel para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo de la misma manera que en el ejemplo 19 excepto porque no se introdujeron 1,5 g de una partícula de electrolito sólido inorgánico LLZO en la composición para un electrolito para una batería secundaria de litio.

[Ejemplos experimentales]

1. Ejemplo experimental 1. Evaluación de la resistencia mecánica del electrolito sólido para una batería secundaria de litio

Se sometieron el electrolito sólido para una batería secundaria de litio preparado en cada uno de los ejemplos 1 a 12, y el electrolito sólido para una batería secundaria de litio preparado en cada uno de los ejemplos comparativos 1 a 4 a un ensayo de resistencia mecánica a través de la medición de resistencia a la tracción.

En este momento, se prepararon muestras de electrolito usando la norma ASTM D638 (muestras de tipo V) y se midió la resistencia a la tracción a 25 °C, a una velocidad de 5 mm por minuto, y a una humedad relativa de aproximadamente el 30 % a través de un dispositivo Lloyd LR-10K. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Resistencia a la tracción (MPa)
Ejemplo 1	15,7
Ejemplo 2	13,8
Ejemplo 3	14,1
Ejemplo 4	18,9
Ejemplo 5	22,5
Ejemplo 6	12,9
Ejemplo 7	13,1
Ejemplo 8	10,2
Ejemplo de ref. 9	9,5
Ejemplo 10	10,6
Ejemplo 11	10,1
Ejemplo 12	8,2
Ejemplo comparativo 1	4,6
Ejemplo comparativo 2	9,8
Ejemplo comparativo 3	4,6
Ejemplo comparativo 4	2,8

Haciendo referencia a la tabla 1, la resistencia a la tracción del electrolito sólido para una batería secundaria de litio preparado según cada uno de los ejemplos es mayor que la del electrolito sólido para una batería secundaria de litio preparado según cada uno de los ejemplos comparativos.

2. Ejemplo experimental 2. Evaluación de la conductividad iónica del electrolito para una batería secundaria de litio

Se recubrió un electrodo de oro (Au) de forma circular con un diámetro de 1 mm usando un método de bombardeo catódico sobre una porción superior de los electrolitos preparados según cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos, y se midió la conductividad iónica a 25 °C usando un método de medición de impedancia en corriente alterna. Se midió la conductividad iónica usando un dispositivo de medición VMP3 y un dispositivo 4294A a una banda de frecuencia de 100 MHz a 0,1 Hz. Los resultados de la medición se muestran en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Conductividad iónica (S/cm)
Ejemplo 1	$6,7 \times 10^{-5}$
Ejemplo 2	$7,7 \times 10^{-5}$
Ejemplo 3	$7,2 \times 10^{-5}$
Ejemplo 4	$4,9 \times 10^{-5}$
Ejemplo 5	$4,3 \times 10^{-5}$
Ejemplo 6	$8,9 \times 10^{-5}$
Ejemplo 7	$8,6 \times 10^{-5}$
Ejemplo 8	$7,1 \times 10^{-5}$
Ejemplo de ref. 9	$9,2 \times 10^{-5}$
Ejemplo 10	$9,6 \times 10^{-5}$
Ejemplo 11	$9,4 \times 10^{-5}$
Ejemplo 12	$7,1 \times 10^{-5}$
Ejemplo 13	$2,8 \times 10^{-4}$
Ejemplo 14	$3,2 \times 10^{-4}$
Ejemplo 15	$3,0 \times 10^{-4}$
Ejemplo 16	$2,8 \times 10^{-4}$
Ejemplo 17	$2,7 \times 10^{-4}$
Ejemplo 18	$2,9 \times 10^{-4}$
Ejemplo 19	$4,6 \times 10^{-4}$
Ejemplo 20	$5,1 \times 10^{-4}$
Ejemplo 21	$3,2 \times 10^{-4}$
Ejemplo de ref. 22	$4,8 \times 10^{-4}$
Ejemplo 23	$5,2 \times 10^{-4}$
Ejemplo 24	$5,3 \times 10^{-4}$
Ejemplo 25	$3,5 \times 10^{-4}$
Ejemplo 26	$4,1 \times 10^{-4}$
Ejemplo comparativo 1	$1,8 \times 10^{-6}$
Ejemplo comparativo 2	$2,9 \times 10^{-5}$
Ejemplo comparativo 3	$3,5 \times 10^{-6}$
Ejemplo comparativo 4	$1,8 \times 10^{-6}$
Ejemplo comparativo 5	$1,4 \times 10^{-4}$
Ejemplo comparativo 6	$1,7 \times 10^{-4}$
Ejemplo comparativo 7	$8,6 \times 10^{-5}$
Ejemplo comparativo 8	$7,7 \times 10^{-5}$

Haciendo referencia a la tabla 2, el electrolito según cada uno de los ejemplos 1 a 5 tiene una conductividad iónica

mayor que el electrolito según cada uno de los ejemplos comparativos 1 y 2, y el electrolito según cada uno de los ejemplos 13 a 18 tiene una conductividad iónica mayor que el electrolito según cada uno de los ejemplos comparativos 4 y 5. Mientras tanto, el electrolito según cada uno de los ejemplos 6 a 10 tiene una conductividad iónica mayor que el electrolito según cada uno de los ejemplos comparativos 3 y 4, y el electrolito según cada uno de los ejemplos 19 a 26 tiene una conductividad iónica mayor que el electrolito según cada uno de los ejemplos comparativos 7 y 8.

3. Ejemplo experimental 3. Evaluación de la tasa de retención de capacidad de una batería secundaria de litio a temperatura ambiente

Se sometió la batería secundaria de litio fabricada según cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos a formación, y se cargó/descargó una vez a una tasa de carga/descarga de 0,2 C/0,5 C en condiciones de temperatura de temperatura ambiente (25 °C), respectivamente. En este momento, se definió el primer estado de carga/descarga como la carga inicial, y se midió el número de ciclos (n) en el momento en el que la tasa de retención de capacidad con respecto a la capacidad inicial se mantuvo al 80 %. Los valores se muestran respectivamente en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Número de ciclos (n)
Ejemplo 1	48
Ejemplo 2	39
Ejemplo 3	45
Ejemplo 4	52
Ejemplo 5	56
Ejemplo 6	56
Ejemplo 7	54
Ejemplo 8	48
Ejemplo de ref. 9	62
Ejemplo 10	59
Ejemplo 11	59
Ejemplo 12	44
Ejemplo 13	124
Ejemplo 14	120
Ejemplo 15	107
Ejemplo 16	116
Ejemplo 17	119
Ejemplo 18	106
Ejemplo 19	92
Ejemplo 20	85
Ejemplo 21	82
Ejemplo de ref. 22	95
Ejemplo 23	80
Ejemplo 24	81
Ejemplo 25	80
Ejemplo 26	87
Ejemplo comparativo 1	10
Ejemplo comparativo 2	22
Ejemplo comparativo 3	22

Ejemplo comparativo 4	20
Ejemplo comparativo 5	35
Ejemplo comparativo 6	41
Ejemplo comparativo 7	45
Ejemplo comparativo 8	40

Haciendo referencia a la tabla 3, la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos 1 a 5 tiene un número de ciclos mayor que la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos comparativos 1 y 2, y la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos 13 a 18 tiene un número de ciclos mayor que la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos comparativos 4 y 5. Mientras tanto, la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos 6 a 12 tiene un número de ciclos mayor que la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos comparativos 3 y 4, y la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos 19 a 26 tiene un número de ciclos mayor que la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos comparativos 7 y 8.

4. Ejemplo experimental 4. Evaluación de la tasa de retención de capacidad a alta temperatura (45 °C) de una batería secundaria de litio

Se sometió la batería secundaria de litio fabricada según cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos a formación, y se cargó/descargó una vez a una tasa de carga/descarga de 0,2 C/0,5 C at 45 °C, respectivamente. En este momento, se definió el primer estado de carga/descarga como la carga inicial, y se midió el número de ciclos (n) en el momento en el que la tasa de retención de capacidad con respecto a la capacidad inicial se mantuvo al 80 %. Los valores se muestran respectivamente en la tabla 4 a continuación.

[Tabla 4]

	Número de ciclos (n)
Ejemplo 1	71
Ejemplo 2	60
Ejemplo 3	65
Ejemplo 4	75
Ejemplo 5	67
Ejemplo 6	63
Ejemplo 7	60
Ejemplo 8	60
Ejemplo de ref. 9	67
Ejemplo 10	77
Ejemplo 11	74
Ejemplo 12	70
Ejemplo 13	138
Ejemplo 14	129
Ejemplo 15	116
Ejemplo 16	121
Ejemplo 17	140
Ejemplo 18	138
Ejemplo 19	121
Ejemplo 20	118
Ejemplo 21	107
Ejemplo de ref. 22	122
Ejemplo 23	106

Ejemplo 24	102
Ejemplo 25	97
Ejemplo 26	116
Ejemplo comparativo 1	16
Ejemplo comparativo 2	20
Ejemplo comparativo 3	20
Ejemplo comparativo 4	16
Ejemplo comparativo 5	12
Ejemplo comparativo 6	18
Ejemplo comparativo 7	15
Ejemplo comparativo 8	12

Haciendo referencia a la tabla 4, la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos tiene un número de ciclos mayor que la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos comparativos en condiciones de alta temperatura.

5

5. Ejemplo experimental 5: Ensayo de estabilidad electroquímica a alta temperatura

Se midió la batería secundaria de litio fabricada en cada uno de los ejemplos 6 a 12 y los ejemplos comparativos 3 y 4 para determinar la tensión de comienzo de oxidación a alta temperatura (60 °C) usando un método de voltametría de barrido lineal (LSV) o un método de voltametría cíclica hasta 8 V.

10

Los resultados se muestran en la tabla 5 a continuación.

[Tabla 5]

15

	Estabilidad frente a oxidación a alta temperatura (V) a 60 °C
Ejemplo 6	5,5
Ejemplo 7	5,4
Ejemplo 8	5,7
Ejemplo de ref. 9	5,2
Ejemplo 10	6,2
Ejemplo 11	5,9
Ejemplo 12	6,7
Ejemplo comparativo 3	4,9
Ejemplo comparativo 4	4,6

Tal como se muestra en la tabla 5, todas las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 6 a 12 presentaban una tensión de comienzo de oxidación a aproximadamente 5,0 V o mayor, de modo que puede confirmarse que la seguridad electroquímica (frente a oxidación) de las mismas a altas temperaturas sea alta. Por el contrario, en el caso de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos comparativos 3 y 4, la tensión de comienzo de oxidación de las mismas eran todas inferiores a 5,0 V, de modo que puede confirmarse que la seguridad electroquímica (frente a oxidación) de las mismas a altas temperaturas es menor que la de las baterías secundarias de litio según los ejemplos.

20

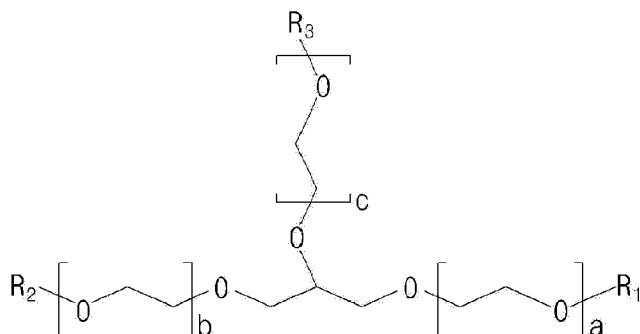
25

5 un polímero; y

10 repetición representada por la fórmula 2 a continuación,

15

20 [Fórmula 1]



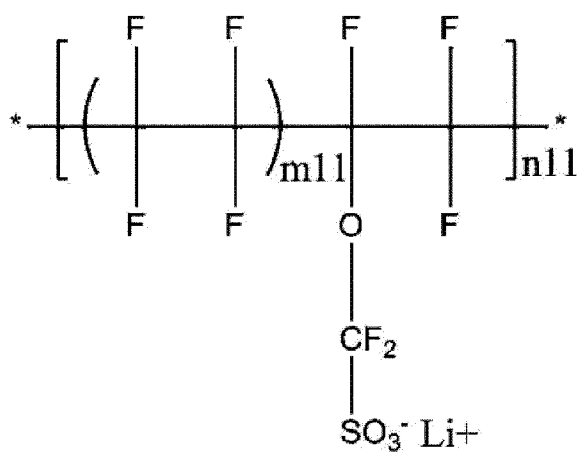
25 que al menos uno del R_1 , R_2 y R_3 es $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$ y a, b y c son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000;

$$\begin{array}{ccccccc} & R_a & R_b & R_e & R_f \\ \left[\right. & | & | & | & | \\ * & - & - & - & - & * \\ & | & | & | & | \\ & R_c & R_d & R_g & R_h \end{array} \quad]_n$$

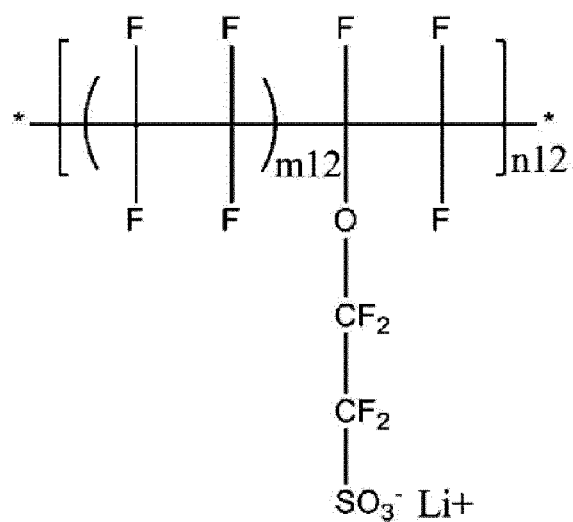
m

35 la que al menos un hidrógeno está sustituido con un elemento de halógeno, en la que M^+ es uno seleccionado del grupo que consiste en H^+ , Li^+ , Na^+ y K^+ , y al menos uno de R_e a R_h es $^*OR_0SO_3^*M^+Li^+$, y m y n son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000;

40

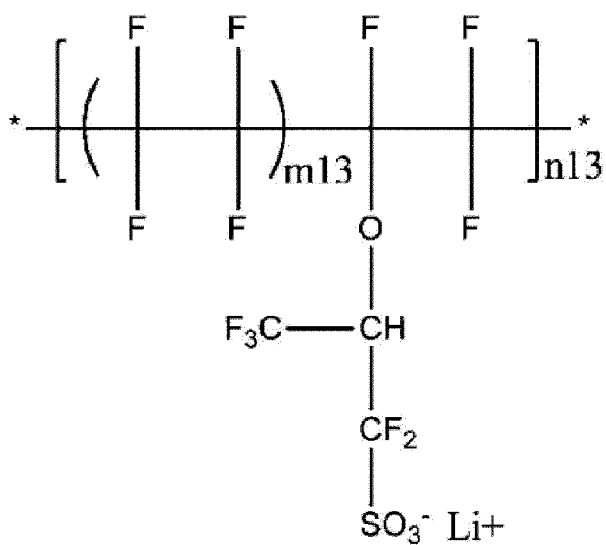


[Fórmula 2a-a]



5

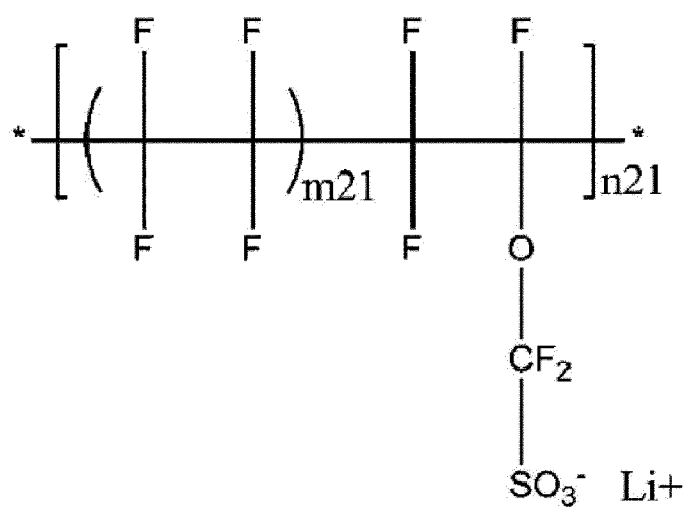
[Fórmula 2a-3]



10

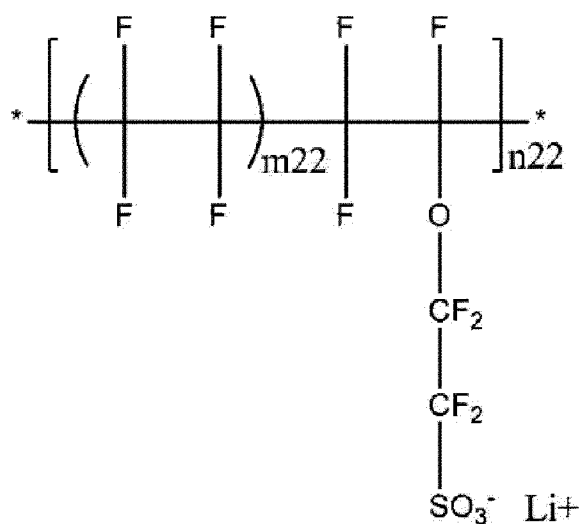
en las fórmulas 2a-1, 2a-2 y 2a-3 anteriores, m11 a m13 y n11 a n13 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000;

[Fórmula 2b-1]



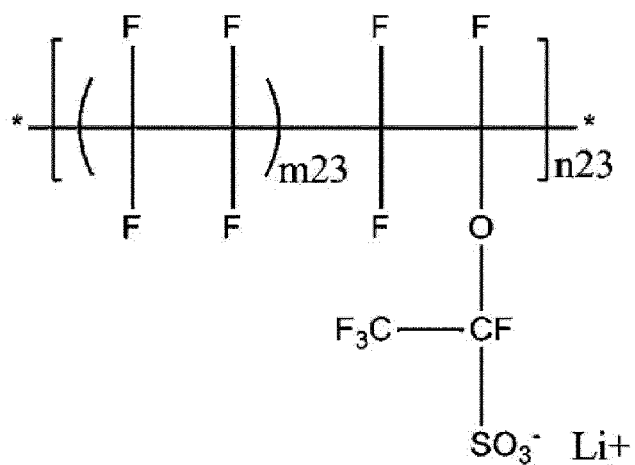
5

[Fórmula 2b-2]



10

[Fórmula 2b-3]

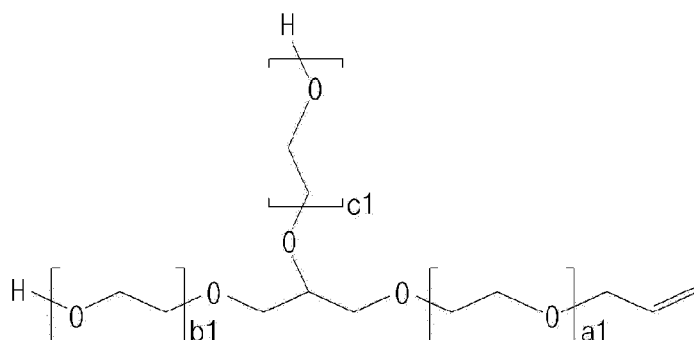


en las fórmulas 2b-1, 2b-2 y 2b-3 anteriores, m21 a m23 y n21 a n23 son cada uno independientemente un

número entero de 1 a 10.000.

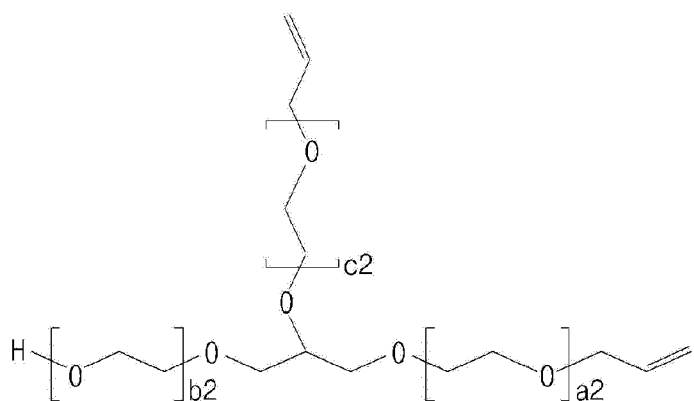
2. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el polímero representado por la fórmula 1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polímeros representados por las fórmulas 1a a 1c:

[Fórmula 1a]



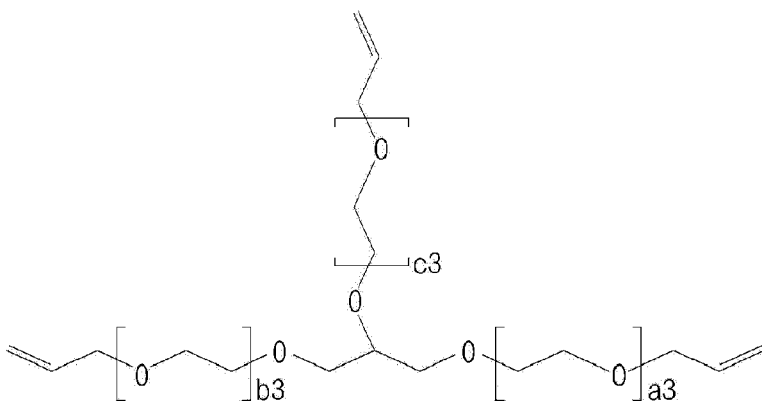
en la fórmula 1a anterior, a1, b1 y c1 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000;

[Fórmula 1b]



en la fórmula 1b anterior, a2, b2 y c2 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000;

[Fórmula 1c]



en la fórmula 1c anterior, a3, b3 y c3 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.000.

3. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el polímero representado

por la fórmula 1 se reticula usando uno o más agentes de curado seleccionados del grupo que consiste en un agente de fotocurado y un agente de curado térmico.

- 5 4. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el electrolito es un electrolito sólido o un electrolito en gel.
- 10 5. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la partícula de electrolito sólido inorgánico comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, La, Zr, O, Ti, Al, Ge, P, W, Nb, Te, Ln, Si, Nd, N, S, Ba, Ga, In, F, Cl, Br, I, As, Se, Sb, Sn y Ru.
- 15 6. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el material ferrodieléctrico comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, La, O, Ti, Ge, P, Nb, Te, Ba, K, H, D, Ta, Bi, Pb, Rb y As.
- 20 7. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que uno o más seleccionados del grupo que consiste en la partícula de electrolito sólido inorgánico y el material ferrodieléctrico se incluye en una cantidad de 10 partes en peso a 900 partes en peso basado en 100 partes en peso del polímero.
8. Batería secundaria de litio que comprende el electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.