

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 180**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2018** **PCT/KR2018/014837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2019** **WO19107921**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2018** **E 18884233 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024** **EP 3654436**

54 Título: **Composición para electrolito de polímero en gel, y electrolito de polímero en gel y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

28.11.2017 KR 20170160553

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

29.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AHN, KYOUNG HO;
LEE, JUNG HOON;
LEE, JAE WON y
LEE, CHUL HAENG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 990 180 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

Composición para electrolito de polímero en gel, y electrolito de polímero en gel y batería secundaria de litio que incluye el mismo

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición para un electrolito de polímero en gel, que puede mejorar el rendimiento de una batería y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo, y más particularmente, a una composición para un electrolito de polímero en gel, que tiene conductividad y adhesión a un electrodo mejoradas y puede mejorar el rendimiento de una batería, y a un electrolito de polímero en gel y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

10

Antecedentes de la técnica

15

Recientemente, se han aumentado cada vez más intereses en las tecnologías de almacenamiento de energía. En particular, aunque la aplicación de las tecnologías de almacenamiento de energía se amplía a teléfonos móviles, videocámaras, ordenadores portátiles, e incluso a vehículos eléctricos, la investigación y los esfuerzos para el desarrollo de las tecnologías de almacenamiento de energía se han materializado gradualmente.

20

Los dispositivos electroquímicos han recibido la mayor atención en el campo de las tecnologías de almacenamiento de energía, y surge un interés en las baterías secundarias recargables entre estos dispositivos electroquímicos.

25

Entre las baterías secundarias usadas actualmente, las baterías secundarias de litio, desarrolladas a principios de la década de 1990, se han destacado porque las baterías secundarias de litio tienen una alta tensión de funcionamiento y una densidad de energía significativamente alta.

30

Un electrolito en estado líquido, particularmente, un electrolito líquido en el que una sal se disuelve en un disolvente orgánico no acuoso, se ha usado principalmente en una batería secundaria convencional.

35

Sin embargo, el electrolito en estado líquido es desventajoso porque las posibilidades de degradar un material de electrodo y volatilizar el disolvente orgánico no son sólo altas, sino que la seguridad también es baja debido a la combustión provocada por aumentos en la temperatura ambiental y la temperatura de la propia batería. En particular, tiene limitaciones en cuanto a que se genera gas en la batería debido a la descomposición de un disolvente orgánico de carbonato y/o una reacción secundaria entre el disolvente orgánico y un electrodo durante la carga y descarga y, por tanto, aumenta el grosor de la batería. Por consiguiente, se produce inevitablemente la degradación del rendimiento y la seguridad de una batería.

40

Generalmente, se sabe que la seguridad de una batería aumenta en el orden de electrolito líquido < electrolito de polímero en gel < electrolito de polímero sólido, pero, por el contrario, el rendimiento de la batería disminuye en este orden. Actualmente, se sabe que, debido al rendimiento inferior de la batería, el electrolito de polímero sólido aún no está disponible comercialmente.

45

Por el contrario, puesto que el electrolito de polímero en gel tiene una excelente seguridad electroquímica, el grosor de la batería puede no sólo mantenerse de manera constante, sino que un contacto entre el electrodo y el electrolito también puede ser excelente debido a la adhesión inherente de una fase en gel. Como método para preparar una batería secundaria en la que se usa el electrolito de polímero en gel, se conocen los dos métodos siguientes.

50

En primer lugar, se mezclan un monómero polimerizable y un iniciador de polimerización con un electrolito líquido en el que se disuelve una sal en un disolvente orgánico no acuoso, para preparar una composición para formar un gel, se inyecta la composición en una batería que incluye un conjunto de electrodos en el que se enrollan o apilan un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador, y se realiza la gelificación (reticulación) en condiciones de temperatura y tiempo apropiadas para producir una batería que contiene un electrolito de polímero de tipo gel. Sin embargo, el método es desventajoso porque la humectación y la seguridad durante un procedimiento de calentamiento para la gelificación son bajas.

55

Existe otro método en el que, después de que se recubran las superficies del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador con una composición para un electrolito de polímero en gel, la gelificación se realiza usando calor o luz ultravioleta (UV), luego se fabrica una batería combinándolos, y se inyecta adicionalmente un electrolito líquido convencional en la misma.

60

Sin embargo, puesto que el método incluye además el disolvente orgánico no acuoso, no es satisfactorio en cuanto a rendimiento, así como estabilidad térmica de la batería secundaria.

65

Además, el disolvente orgánico no acuoso y el polímero en gel tienen diferentes fases y se produce un fenómeno de separación en un electrolito y, por tanto, los iones de litio pueden no ubicarse de manera uniforme en el electrolito de

polímero en gel, degradando de ese modo la conductividad.

El documento JP-H08-295715 enseña un electrolito para una batería de litio obtenido mediante la solidificación de un acrilato de diuretano-policarbonato, disolvente y sal de litio. El peso molecular de los policarbonatos que tienen grupos hidroxilo en ambos extremos no está particularmente limitado, pero habitualmente es de aproximadamente 500 a 2000. Debido a la cantidad de disolvente, el electrolito es un electrolito en gel.

El documento US-A-2013/136998 enseña un electrolito en gel para baterías de litio que comprende un monómero a base de acrilato de uretano multifuncional con un grupo policarbonato.

El documento EP-A-3203565 enseña un electrolito de polímero en gel que comprende una red de polímero y una disolución de electrolito impregnada en la red de polímero. La red de polímero está formada a partir de un oligómero que incluye unidades derivadas de un monómero que incluye al menos un ácido acrílico o acrilato copolimerizable, unidades que incluyen uretano, y unidades que incluyen siloxano.

El documento US-A-2011/318645 enseña un electrolito en gel para una batería de litio recargable que comprende un polímero en gel, un disolvente orgánico no acuoso, una sal de litio y un aditivo que es un ácido cíclico e hidruro específicos. El polímero en gel se deriva de un monómero que incluye grupos residuales de un poliéster polioliol y otras diversas unidades específicas.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar un electrolito de polímero en gel que pueda mejorar la conductividad y el rendimiento de una batería secundaria, y tenga excelente adhesión a un electrodo para mantener la seguridad.

(Documento de patente 0001) Publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2015-0125928

Sumario de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención para resolver los defectos mencionados anteriormente proporciona una composición para un electrolito de polímero en gel, que tiene conductividad mejorada y una excelente adhesión a un electrodo mejorando la reactividad entre un disolvente no acuoso y una red de polímero formada usando un oligómero, y un electrolito de polímero en gel y una batería secundaria de litio que usa el mismo.

Solución técnica

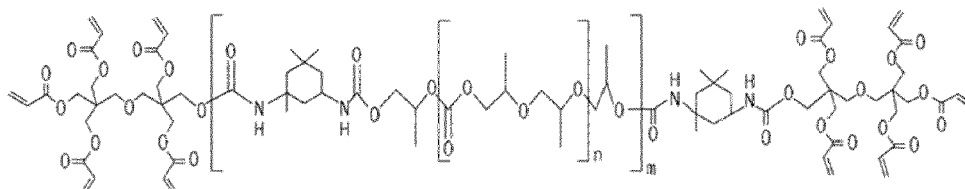
Según un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición para un electrolito de polímero en gel que comprende:

un iniciador de polimerización;

un disolvente no acuoso;

una sal de litio; y

un oligómero representado por la siguiente fórmula 1-3:



[Fórmula 1-3]

en la que m es un número entero de 1 a 200 medido tal como se describe en la descripción, y n es un número entero de 5 a 3000 medido tal como se describe en la descripción.

Según un segundo aspecto, la presente invención proporciona un electrolito de polímero en gel preparado usando la composición según el primer aspecto anterior.

Según un tercer aspecto, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y el electrolito de polímero en gel según el segundo aspecto anterior.

Efectos ventajosos

5 La composición para un electrolito de polímero en gel según la presente invención usa un oligómero que incluye un grupo policarbonato, y un electrolito de polímero en gel que tiene reactividad mejorada con un disolvente no acuoso y, por tanto, puede lograrse la electroconductividad mejorada de una batería.

Además, la composición para un electrolito de polímero en gel según la presente invención tiene alta adhesión a un electrodo, y puede lograrse una batería que tenga un rendimiento de ciclo y una seguridad mejorados.

10 **Modo para llevar a cabo la invención**

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

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

20 Los términos usados en la descripción son únicamente para explicar realizaciones a modo de ejemplo y no se pretende que limiten la presente invención. Se pretende que las formas singulares también incluyan las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

25 Se entenderá además que los términos “comprende”, “que comprende” o “que tiene” cuando se usan en la descripción, especifican la presencia de características, números de referencia, etapas, elementos indicados o la combinación de los mismos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números de referencia, etapas, elementos o la combinación de los mismos.

30 Mientras tanto, “*” usado en la descripción significa una parte conectada entre los mismos o diferentes átomos o entre las partes terminales de una fórmula a menos que se indique lo contrario en la presente invención.

<Composición para electrolito de polímero en gel>

35 La composición para un electrolito de polímero en gel según la presente invención incluye un oligómero; un iniciador de polimerización; un disolvente no acuoso; y una sal de litio.

Oligómero

40 En primer lugar, se explicará el oligómero.

El oligómero incluye un grupo policarbonato, un grupo amida, y un grupo (met)acrilato.

45 Los electrolitos de polímero en gel usados generalmente tienen desventajas por tener una seguridad y propiedades mecánicas inferiores a las de un electrolito de polímero sólido, y tener una conductividad inferior a la de un electrolito líquido. Mientras tanto, cuando el oligómero se usa únicamente como electrolito, el control de las propiedades físicas puede no ser fácil y la formación de un polímero uniforme en una batería es difícil, y tampoco puede aplicarse a baterías de alta capacitancia de gran tamaño. Por consiguiente, recientemente, se están llevando a cabo estudios sobre la mejora de las propiedades mecánicas o la electroconductividad usando un polímero en gel formado polimerizando un oligómero.

50 Sin embargo, generalmente, se usan juntos un electrolito de polímero en gel y un disolvente no acuoso, de manera que la fase del disolvente no acuoso es una fase líquida, y la fase del polímero en gel con una estructura tridimensional formada combinando el oligómero es una fase sólida. Por tanto, debido a la diferencia de fase entre el polímero en gel y el disolvente no acuoso, puede producirse un fenómeno de separación. Cuando se genera tal fenómeno de separación, los iones litio pueden ubicarse de manera no uniforme en el electrolito, y puede degradarse la electroconductividad de una batería secundaria.

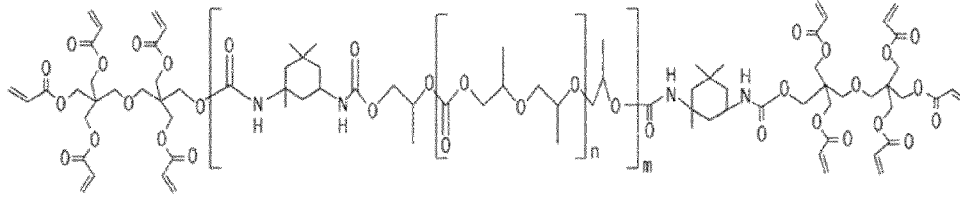
55 Por tanto, un oligómero que incluye una unidad que tiene un grupo funcional con propiedades similares a las del disolvente no acuoso se usa en la presente invención para resolver tales limitaciones.

60 El grupo policarbonato incluido en el oligómero de la presente invención tiene propiedades similares a las del disolvente no acuoso, y puede mejorar la reactividad entre el oligómero y el disolvente no acuoso. Por consiguiente, los iones de litio pueden ubicarse de manera uniforme en un electrolito y también puede mejorarse la electroconductividad.

65 Además, el grupo policarbonato tiene alta afinidad por un óxido metálico, y cuando se usa el electrolito de polímero

en gel según la presente invención, puede aumentar la adhesión a un electrodo que usa un óxido metálico, y pueden mejorarse el rendimiento de ciclo y la estabilidad de una batería.

El oligómero es un compuesto representado por la siguiente fórmula 1-3:



[Fórmula 1-3]

en la fórmula 1-3, m es un número entero de 1 a 200, y n es un número entero de 5 a 3000.

Mientras tanto, m puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 100, más preferiblemente, un número entero de 1 a 30.

Además, n puede ser preferiblemente un número entero de 5 a 2000, más preferiblemente, un número entero de 5 a 1000. Cuando n está dentro del intervalo, puede asegurarse una viscosidad con un grado para realizar fácilmente un procedimiento de humectación, y puede aumentarse la estabilidad electroquímica.

Mientras tanto, el oligómero puede incluirse en una cantidad de 0,5 partes en peso a 90 partes en peso, preferiblemente, de 0,5 partes en peso a 85 partes en peso, más preferiblemente, de 0,5 partes en peso a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un electrolito compuesto por un disolvente no acuoso y una sal de litio. Cuando la cantidad del oligómero satisface este intervalo, pueden asegurarse una viscosidad, una resistencia mecánica y una conductividad iónica hasta o por encima de determinados grados para aplicarse a una batería.

Además, según una realización de la presente invención, el peso molecular promedio en peso (M_w) del oligómero puede controlarse mediante el número de una unidad de repetición, y puede ser de aproximadamente 1.000 a 500.000, particularmente, de 2.000 a 20.000, más particularmente, de 2.000 a 10.000. Cuando el peso molecular del oligómero está dentro del intervalo, puede mejorarse de manera eficiente la resistencia mecánica de una batería que incluye el mismo. En este caso, el peso molecular promedio en peso en la descripción puede significar un valor de conversión con respecto al poliestireno patrón medido mediante un cromatógrafo de permeación en gel (GPC). A menos que se defina lo contrario, un peso molecular puede significar un peso molecular promedio en peso. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso se mide usando la serie 1200 de Agilent Co., y la columna usada puede ser una columna PL mixed B de Agilent Co., y un disolvente puede usar tetrahidrofurano (THF).

Mientras tanto, la composición para un electrolito de polímero en gel según la presente invención puede incluir además un monómero además del oligómero para aumentar las propiedades mecánicas.

El monómero puede incluir al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo acrilato, un grupo vinilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo amida, un grupo imida, un grupo hidroxilo, un grupo metilol y un grupo carboxilo, más preferiblemente, dos o más grupos acrilato.

Por ejemplo, el monómero puede ser acrilato o eritritol, más particularmente, pentaacrilato, triacrilato, pentaacrilato de dipentaeritritol, y similares.

El monómero puede ser de 5 partes en peso a 50 partes en peso, más preferiblemente, de 10 partes en peso a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del oligómero. Cuando el contenido de monómero está dentro del intervalo, el monómero puede desempeñar el papel de un agente de reticulación durante la formación de una red de polímero de una estructura tridimensional junto con el oligómero, y las propiedades mecánicas o la estabilidad térmica de un electrolito pueden mantenerse en un determinado grado o más y puede minimizarse la cantidad residual en el electrolito para impedir la degradación del rendimiento de la batería.

Iniciador de polimerización

A continuación, se explicará el iniciador de polimerización.

El iniciador de polimerización es para iniciar la reacción de polimerización del oligómero incluido en la composición para un electrolito de polímero en gel de la presente invención.

Como iniciador de la polimerización, por ejemplo, pueden usarse peróxidos o hidroperóxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de di-terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, hidroperóxido de cumilo y peróxido de hidrógeno, y compuestos azoicos tales como 2,2'-azobis(2-

cianobutano), 2,2'-azobis(metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) y 2,2'-azobisdimetil-valeronitrilo (AMVN), pero la presente invención no se limita a los mismos.

5 El iniciador de polimerización puede formar radicales descomponiéndose mediante calor, en un ejemplo no limitativo, a una temperatura de 30 °C a 100 °C, o descomponiéndose a temperatura ambiente (de 5 °C a 30 °C), y un oligómero y un compuesto de acrilato pueden reaccionar mediante polimerización por radicales libres para formar un electrolito de polímero en gel.

10 Mientras tanto, el iniciador de polimerización puede incluirse en una cantidad de 0,01 partes en peso a 5 partes en peso, preferiblemente, de 0,05 partes en peso a 5 partes en peso, más preferiblemente, de 0,1 partes en peso a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso del oligómero. Cuando la cantidad del iniciador de polimerización está dentro del intervalo, la gelificación puede llevarse a cabo de manera adecuada durante la inyección de la composición para un electrolito de polímero en gel en una batería, y puede minimizarse la cantidad de un iniciador de polimerización sin reaccionar que puede afectar de manera adversa el rendimiento de la batería. Además, cuando el iniciador de polimerización está incluido dentro del intervalo, puede realizarse de manera adecuada la gelificación.

Disolvente no acuoso

20 A continuación, se explicará un disolvente no acuoso.

En la presente invención, el disolvente no acuoso puede usar un disolvente de electrolito usado habitualmente en una batería secundaria de litio, por ejemplo, un éter, un éster (acetatos, propionatos), una amina, un carbonato lineal, un carbonato cíclico, un nitrilo (acetonitrilo, SN, etc.), y estos compuestos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más.

Normalmente, puede usarse un disolvente de electrolito a base de carbonato que incluye un compuesto de carbonato, que es un carbonato cíclico, un carbonato lineal o una mezcla de los mismos.

30 En la presente invención, aunque los disolventes de electrolito ejemplificados anteriormente se usan como disolvente no acuoso, se incluye en el oligómero un grupo policarbonato que tiene propiedades similares a las del disolvente no acuoso, y puede suprimirse el fenómeno de separación debido a la diferencia de fase entre una red de polímero en la que el oligómero está unido y el disolvente no acuoso. En este caso, los iones litio pueden estar ubicados de manera uniforme en el electrolito, y puede mejorarse la electroconductividad. Los ejemplos particulares del compuesto de carbonato cíclico pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno y los haluros de los mismos, o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, los ejemplos particulares del compuesto de carbonato lineal pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo y carbonato de etilo y propilo (EPC), o una mezcla de dos o más de los mismos, sin limitación.

45 Particularmente, el carbonato de propileno y el carbonato de etileno, que son carbonatos cíclicos en el disolvente de electrolito a base de carbonato, son disolventes orgánicos que tienen alta viscosidad, tienen alta constante dieléctrica y disocian sales de litio en un pocillo de electrolito, y pueden usarse preferiblemente. Cuando tal carbonato cíclico y un carbonato lineal con baja viscosidad y baja constante dieléctrica, tal como carbonato de etilo y metilo, carbonato de dietilo y carbonato de dimetilo, se mezclan en una razón adecuada y se usan, puede prepararse y usarse preferiblemente un electrolito que tenga alta electroconductividad.

50 Además, el éster entre el disolvente de electrolito puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, α -valerolactona y ϵ -caprolactona, o una mezcla de dos o más de los mismos, sin limitación.

Sal de litio

A continuación, se explicará la sal de litio.

60 La sal de litio se usa como sal de electrolito en una batería secundaria de litio y se usa como medio para transferir iones. Normalmente, la sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiC_4BO_8 , LiTFSI , LiFSI , y LiClO_4 , y preferiblemente, puede incluir LiPF_6 o LiFSI , sin limitación.

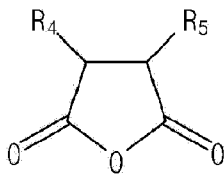
65 Mientras tanto, la sal de litio puede usarse en un intervalo de concentración de 0,5 M a 5,0 M. cuando la cantidad de la sal de litio satisface el intervalo anterior, pueden mantenerse las propiedades de transferencia de iones y concentración de iones, mediante las cuales puede hacerse funcionar una batería a temperatura ambiente.

Aditivo

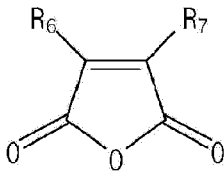
5 La composición para un electrolito de polímero en gel según una realización de la presente invención puede incluir además diversos aditivos además de los componentes descritos anteriormente para ajustar las propiedades físicas.

Por ejemplo, la composición para un electrolito de polímero en gel según la presente invención puede incluir además como aditivo, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la siguiente fórmula 2-1, un compuesto representado por la siguiente fórmula 2-2 y los derivados de los mismos.

10 [Fórmula 2-1]



15 [Fórmula 2-2]



20 en las fórmulas 2-1 y 2-2

R₄ a R₇ son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo lineal o no lineal, sustituido o no sustituido de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxilo sustituido o no sustituido de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alqueno sustituido o no sustituido de 2 a 10 átomos de carbono.

25 Los compuestos representados por la fórmula 2-1 y/o la Fórmula 2-2, o los derivados de los mismos tienen efecto tensioactivo, y cuando se incluye el compuesto, puede mejorarse la dispersibilidad de una composición. Además, cuando se incluyen los compuestos representados por la fórmula 2-1 y/o la fórmula 2-2, o los derivados de los mismos, puede suprimirse la producción de gas a partir de un electrodo y puede reducirse la región sin carga en una batería.

30 Además, el electrolito de polímero en gel según la presente invención puede incluir además, por ejemplo, un compuesto tal como carbonato de vinileno (VC), carbonato de vinilileno (VEC), propanosultona, succinonitrilo (SN), adiponitrilo (AdN), sulfato de etileno (ESa), propenosultona (PRS), carbonato de fluoroetileno (FEC), LiPO₂F₂, difluorooxalato de litio (LiODFB), bis-(oxalato)borato de litio (LiBOB), 3-trimetoxisilanil-propil-N-anilina (TMSPa), fosfito de tris(trimetilsililo) (TMSPi), como aditivo, según sea necesario. Estos compuestos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más.

35 Además, el electrolito de polímero en gel según la presente invención puede incluirse además una partícula inorgánica, según sea necesario. Como partícula inorgánica, puede usarse un único material seleccionado del grupo que consiste en BaTiO₃ que tiene una constante dieléctrica de 5 o mayor, BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-a}La_aZr_{1-b}Ti_bO₃ (PLZT, donde 0<a<1, 0<b<1), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), hafnia (HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiC, y una mezcla de los mismos, o una mezcla de dos o más de los mismos.

40 Además, pueden incluirse además partículas inorgánicas que tengan capacidad de transferencia de iones de litio, es decir, fosfato de litio (Li₃PO₄), fosfato de litio-titanio (Li_cTi_d(PO₄)₃, 0<c<2, 0<d<3), fosfato de litio-aluminio-titanio (Li_{a1}Al_{b1}Ti_{c1}(PO₄)₃, 0<a1<2, 0<b1<1, 0<c1<3), vidrio a base de (LiAlTiP)_{a2}O_{b2} (0<a2<4, 0<b2<13) tal como 14Li₂O-9Al₂O₃-38TiO₂-39P₂O₅, titanato de litio-lantano (Li_{a3}La_{b3}TiO₃, 0<a3<2, 0<b3<3), tiofosfato de litio-germanio (Li_{a4}Ge_{b4}P_{c4}S_d, 0<a4<4, 0<b4<1, 0<c4<1, 0<d<5) tal como Li_{3,25}Ge_{0,25}P_{0,75}S₄, nitruro de litio (Li_{a5}N_{b5}, 0<a5<4, 0<b5<2) tal como Li₃N, vidrio a base de SiS₂ (Li_{a6}Si_{b6}S_{c3}, 0<a6<3, 0<b6<2, 0<c3<4) tal como Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂, vidrio a base de P₂S₅ (Li_{a7}P_{b7}S_{c5}, 0<a7<3, 0<b7<3, 0<c5<7), tal como LiI-Li₂S-P₂S₅, o una mezcla de los mismos.

<Electrolito de polímero en gel>

A continuación en el presente documento, se explicará el electrolito de polímero en gel según la presente invención.

5 Según una realización de la presente invención, se prepara un electrolito de polímero en gel usando la composición para un electrolito de polímero en gel.

10 El electrolito de polímero en gel convencional tiene menor electroconductividad que un electrolito líquido y tiene una estabilidad y propiedades mecánicas relativamente inferiores cuando se compara con un electrolito de polímero sólido.

15 Sin embargo, en el electrolito de polímero en gel según la presente invención, se forma una red de polímero usando el oligómero representado por la fórmula 1-3 y, por tanto, pueden mejorar la electroconductividad y las propiedades mecánicas.

20 Particularmente, puesto que el oligómero incluye un grupo policarbonato que tiene propiedades similares a las de un disolvente no acuoso, puede suprimirse un fenómeno de separación debido a una diferencia de fase entre el disolvente no acuoso y el oligómero. En este caso, los iones de litio pueden ubicarse de manera uniforme en un electrolito y puede mejorarse la electroconductividad de una batería.

25 Por ejemplo, se forma el electrolito de polímero en gel según la presente invención polimerizando una composición para un electrolito de polímero en gel según un método habitualmente bien conocido en la técnica. Más particularmente, el electrolito de polímero en gel puede formarse mediante polimerización *in situ* de la composición para un electrolito de polímero en gel en una batería secundaria.

30 Más particularmente, el electrolito de polímero en gel puede prepararse (a) insertando un conjunto de electrodos compuesto por un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo en una carcasa de batería, y (b) inyectando la composición para un electrolito de polímero en gel según la presente invención en la carcasa de batería y polimerizando la composición.

35 Una reacción de polimerización *in situ* en la batería secundaria de litio puede realizarse usando un haz de electrones (*E-beam*), rayos γ , y procedimientos de envejecimiento a temperatura ambiente o alta temperatura, y, según una realización de la presente invención, la reacción de polimerización *in situ* puede realizarse mediante polimerización térmica. En este caso, el tiempo de polimerización requerido puede estar en un intervalo de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 12 horas, y la temperatura de polimerización térmica puede estar en un intervalo de 30 °C a 100 °C.

40 Más particularmente, en la reacción de polimerización *in situ* en la batería secundaria de litio, se añaden cantidades predeterminadas del iniciador de polimerización y el oligómero al electrolito que contiene una sal de litio y se mezclan, y luego se inyecta la mezcla en una celda de batería. Después de sellar un orificio de inyección de electrolito de la celda de batería, luego se realiza la polimerización calentando la celda de batería hasta de 40 °C a 80 °C durante de 1 hora a 20 horas, y la composición que contiene sal de litio se gelifica para preparar un electrolito de polímero en gel en un tipo gel.

45 Como otro método, existe un método en el que, después de añadirse un iniciador de polimerización y determinada cantidad del oligómero a un electrolito que incluye la sal de litio y se mezclan, una superficie de un electrodo y un separador se recubre con el producto resultante, se realiza la gelificación usando calor o luz ultravioleta (UV), se fabrica un conjunto de electrodos enrollando o apilando un electrodo sobre el que se forma un electrolito de polímero en gel y/o un separador, luego se inserta el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, y se inyecta adicionalmente un electrolito líquido convencional en la misma.

<Batería secundaria de litio>

55 A continuación, se explicará una batería secundaria de litio según la presente invención. Una batería secundaria según otra realización de la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito de polímero en gel. La explicación sobre el electrolito de polímero en gel es la misma tal como se describió anteriormente, y se omitirá la explicación particular del mismo.

60 Electrodo positivo

65 El electrodo positivo puede fabricarse recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión de mezcla de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente.

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

cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata, o similares.

5 El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar de manera reversible litio, y puede incluir particularmente, un óxido compuesto de litio-metal que incluye uno o más metales tales como cobalto, manganeso, níquel y aluminio, y litio. Más particularmente, el óxido compuesto de litio-metal puede incluir 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, $\text{LiNi}_{1-Y_1}\text{Mn}_{Y_1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_1 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_1}\text{Ni}_{Z_1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z_1 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_2}\text{Co}_{Y_2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_2 < 1$), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y_3}\text{Mn}_{Y_3}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_3 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_2}\text{Co}_{Z_2}\text{O}_4$ (donde $0 < Z_2 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (donde $0 < p_1 < 1$, $0 < q_1 < 1$, $0 < r_1 < 1$, $p_1 + q_1 + r_1 = 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (donde $0 < p_2 < 2$, $0 < q_2 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_2 + q_2 + r_2 = 2$), etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_3}\text{Co}_{q_3}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_1})\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, p_3 , q_3 , r_3 y s_1 son fracciones atómicas de cada elemento independiente, y $0 < p_3 < 1$, $0 < q_3 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_1 < 1$, $p_3 + q_3 + r_3 + s_1 = 1$), y puede incluirse uno de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

20 Con respecto a aumentar las características de capacidad y la estabilidad de una batería, el óxido compuesto de litio-metal puede ser LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, etc.), u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, etc.), etc., y con respecto al efecto de mejora notable según el control de la clase y la razón de cantidades de los elementos de configuración que forman el óxido compuesto de litio-metal, el óxido compuesto de litio-metal puede ser $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, etc., y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

30 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, más preferiblemente, del 85 % en peso al 99 % en peso, más preferiblemente, del 90 % en peso al 98 % en peso, basado en el contenido de sólidos total de la suspensión de mezcla de electrodo positivo excluyendo el disolvente.

35 El aglutinante es un componente que ayuda a la adhesión entre el material activo y el agente conductor, y la adhesión al colector de corriente, y se incluye habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente, del 1 % en peso al 15 % en peso, más preferiblemente, del 1 al 10 % en peso basado en el contenido de sólidos total de la suspensión de mezcla de electrodo positivo excluyendo el disolvente. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno (PE), polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, o diversos copolímeros.

40 El agente conductor es un componente para aumentar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo positivo, y puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente, del 1 % en peso al 15 % en peso, más preferiblemente, del 1 al 10 % en peso basado en el contenido de sólidos total de la suspensión de mezcla de electrodo positivo excluyendo el disolvente.

45 Cualquier agente conductor puede usarse sin limitación particular siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Por ejemplo, el agente conductor puede ser grafito; materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono y fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; o materiales conductores tales como derivados de polifenileno. Los ejemplos comerciales particulares del agente conductor incluyen la serie de negro de acetileno de Chevron Chemical Company, Denka Singapore Private Limited, Gulf Oil Company, etc., la serie de negro de Ketjen, serie EC (Armak Company), VULCAN XC-72 (Cabot Company) y SUPER P (Timcal Co.), y similares.

60 El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad que logra una viscosidad preferible si se incluyen el material activo de electrodo positivo, y de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse de modo que la concentración del contenido de sólidos que incluye el material activo de electrodo positivo, y de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor, puede ser del 50 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente, del 70 % en peso al 95 % en peso, más preferiblemente, del 70 % en peso al 90 % en peso.

Electrodo negativo

65 Además, el electrodo negativo puede fabricarse aplicando una suspensión de mezcla de electrodo negativo que

incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente en un colector de electrodo negativo.

El colector de electrodo negativo generalmente tiene un grosor de 3 a 500 μm . El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata, o similares, y una aleación de aluminio-cadmio. Además, de manera similar al colector de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión de un material activo de electrodo negativo. El colector de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

El material activo de electrodo negativo puede incluir una clase seleccionada del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial, un material carbonoso; un compuesto metálico (Me) tal como un óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni y Fe; una aleación del compuesto metálico (Me); un óxido (MeOx) del compuesto metálico (Me); y un material compuesto del compuesto metálico y carbono.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, preferiblemente, del 85 % en peso al 99 % en peso, más preferiblemente, del 90 % en peso al 98 % en peso basado en un contenido de sólidos total de la suspensión de mezcla de electrodo negativo excluyendo el disolvente.

El aglutinante es un componente que ayuda a la adhesión entre el agente conductor, el material activo, y el colector de corriente, y se añade en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente, del 1 % en peso al 15 % en peso, más preferiblemente, del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el contenido de sólidos total de la suspensión de mezcla de electrodo negativo excluyendo el disolvente.

Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo. El agente conductor puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente, del 1 % en peso al 15 % en peso, más preferiblemente, del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el contenido de sólidos total de la suspensión de mezcla de electrodo negativo excluyendo el disolvente. El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Por ejemplo, puede usarse un material conductor tal como grafito tal como grafito natural y grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono y fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como derivados de polifenileno.

El disolvente puede incluir agua o un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), en una cantidad para lograr una viscosidad preferible con la inclusión del material activo de electrodo negativo, y de manera selectiva un aglutinante, un agente conductor, etc. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse de manera que el contenido de sólidos del material activo de electrodo negativo, que incluye de manera selectiva un aglutinante y un agente conductor, puede ascender a del 50 % en peso al 90 % en peso, preferiblemente, del 70 % en peso al 90 % en peso.

Separador

Además, el separador puede ser cualquier separador siempre que se use habitualmente como separador convencional. Por ejemplo, una película polimérica porosa fabricada usando un polímero a base de poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, puede usarse solo, o puede usarse una estructura apilada que tiene dos o más capas del mismo. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), sin limitación.

La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, sino que puede usarse un tipo cilíndrico que usa una lata, un tipo prismático, un tipo de bolsa o un tipo de moneda.

Según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un bloque de baterías que incluye el módulo de batería. Puesto que el módulo de batería y el bloque de baterías incluyen la batería secundaria que tiene alta capacidad, alta capacidad de tasa y altas características de ciclo, el módulo de batería y el bloque de baterías pueden usarse como una fuente de

alimentación de un dispositivo de tamaño medio y grande seleccionado del grupo que consiste en un vehículo eléctrico, un vehículo híbrido eléctrico, un vehículo híbrido eléctrico enchufable, y un sistema de almacenamiento de energía.

5 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a realizaciones preferidas. Sin embargo, las realizaciones son únicamente para ayudar a la comprensión de la presente invención y no deben interpretarse como que limitan el alcance de la presente invención. Resultará obvio para un experto en la técnica que diversos cambios y modificaciones son evidentes dentro del alcance de esta descripción y el espíritu técnico y tales cambios y modificaciones están incluidos definitivamente en el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

[Ejemplos]

Ejemplo 1

(1) Preparación de composición para electrolito de polímero en gel

Se preparó un electrolito disolviendo LiPF_6 en un disolvente no acuoso que tenía una razón en peso de carbonato de etileno (EC):carbonato de propileno (PC):carbonato de etilo y metilo (EMC) = 3:2:5 para lograr una concentración de 1 M. Se añadieron 5 partes en peso de un oligómero (fórmula 1-3, $n=10$, $m=9$) a 100 partes en peso del electrolito. Luego, se añadieron 0,2 partes en peso de un iniciador de polimerización (2,2'-azobis(iso-butironitrilo, AIBN) y 40 partes en peso de un aditivo (VC) basado en 100 partes en peso del oligómero para preparar una composición para un electrolito de polímero en gel.

(2) Fabricación de batería secundaria de litio

A un disolvente de N-metil-2-pirrolidona (NMP), se le añadieron LiCoO_2 como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante en cantidades de 96 partes en peso, 2 partes en peso y 2 partes en peso, respectivamente, para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo. Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo y se secó, y luego se prensó con rodillo la película delgada de Al recubierta para fabricar un electrodo positivo.

Se mezclaron un polvo de carbono como material activo de electrodo negativo, caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinante, CMC como agente de aumento de viscosidad, y negro de carbono como agente conductor, en una razón en peso de 96,3:1:1,5:1,2 y se añadieron a un disolvente de NMP para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo. Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 10 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de mezcla de electrodo negativo y se secó, y luego se prensó con rodillo la película delgada de Cu recubierta para fabricar un electrodo negativo.

Se ensambló la batería usando el electrodo positivo, el electrodo negativo, y un separador formado por tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP), y se inyectó la composición para un electrolito de polímero en gel así preparada en la batería ensamblada. Después de almacenar la batería durante 2 días, se calentó la batería a 70 °C durante 5 horas para fabricar una batería secundaria de litio que incluye un electrolito de polímero en gel.

Ejemplo 2

Se fabricaron una composición para un electrolito de polímero en gel y una batería secundaria de litio mediante el mismo método que en el ejemplo 1 excepto por incluir adicionalmente 14 partes en peso de acrilato de hexilo como monómero con respecto a 100 partes en peso del oligómero.

[Ejemplos comparativos]

Ejemplo comparativo 1

(1) Preparación de electrolito

Se preparó un electrolito disolviendo LiPF_6 en un disolvente orgánico que incluía carbonato de etileno (EC):carbonato de propileno (PC):carbonato de etilo y metilo (EMC) = 3:2:5 en una razón en peso para obtener una concentración de 1 M.

(2) Fabricación de batería secundaria de litio

A un disolvente de N-metil-2-pirrolidona (NMP), se le añadieron LiCoO_2 como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante en cantidades de 96 partes en peso, 2 partes en peso y 2 partes en peso, respectivamente, para preparar una suspensión de mezcla

de electrodo positivo. Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo y se secó, y luego se prensó con rodillo la película delgada de Al recubierta para fabricar un electrodo positivo.

5 Se mezclaron un polvo de carbono como material activo de electrodo negativo, caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinante, CMC como agente de aumento de viscosidad, y negro de carbono como agente conductor, en una razón en peso de 96,3:1:1,5:1,2 y se añadieron a un disolvente de NMP para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo. Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 10 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de mezcla de electrodo negativo y se secó, y luego se prensó con rodillo la película delgada de Cu recubierta para fabricar un electrodo negativo.

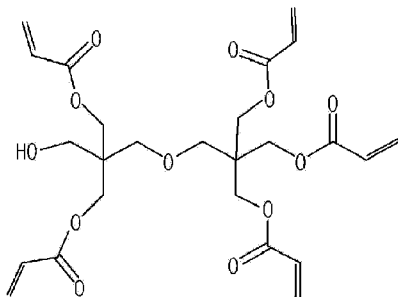
Se ensambló una batería usando el electrodo positivo, el electrodo negativo, y un separador formado por tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP). En la batería ensamblada, se inyectó un electrolito no acuoso y luego se almacenó a temperatura ambiente durante 2 días para fabricar una batería secundaria de litio.

15 Ejemplo comparativo 2

(1) Preparación de composición para electrolito de polímero en gel

20 Se preparó un electrolito disolviendo LiPF₆ en un disolvente no acuoso que tenía una composición de carbonato de etileno (EC):carbonato de etilo y metilo (EMC) = 3:7 (razón en volumen) para lograr una concentración de 1 M. Se preparó una composición para un electrolito de polímero en gel mediante el mismo método que en el ejemplo 1 excepto por usar un monómero representado por la fórmula 3 a continuación en lugar de usar el oligómero del ejemplo 1 en el electrolito.

25 [Fórmula 3]



30 (2) Fabricación de batería secundaria

Se fabricó una batería secundaria de litio mediante el mismo método para fabricar la batería secundaria de litio en el ejemplo 1 excepto por usar la composición para un electrolito de polímero en gel preparada en el ejemplo comparativo 2 en lugar de usar la composición para un electrolito de polímero en gel preparada en el ejemplo 1.

35 [Ejemplos experimentales]

Ejemplo experimental 1. Evaluación de resistencia de la batería

40 Para evaluar la resistencia de las baterías secundarias de litio fabricadas según los ejemplos 1-2 y los ejemplos comparativos 1-2, se activaron las baterías secundarias de litio así fabricadas, se cargaron hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, y se descargaron en condiciones de 25 C durante 10 segundos, y luego, se midió la resistencia. Los resultados se enumeran en la tabla 1 a continuación.

45 [Tabla 1]

	Resistencia (mΩ)
Ejemplo 1	20
Ejemplo 2	21
Ejemplo comparativo 1	15
Ejemplo comparativo 2	40

5 A diferencia de los ejemplos, el ejemplo comparativo 1 usó un electrolito líquido, y la resistencia fue relativamente baja. Sin embargo, haciendo referencia a los experimentos a continuación, se halló que la adhesión a un electrodo y la retención de capacidad de una batería eran bajas. Mientras tanto, se halló que el ejemplo comparativo 2 que usa la misma clase de electrolito de polímero en gel tenía alta resistencia en comparación con los ejemplos.

Ejemplo experimental 2. Evaluación de adhesión de electrodo

10 Para evaluar la adhesión de un electrodo de una batería secundaria de litio, se desensamblaron las baterías secundarias de litio fabricadas según los ejemplos 1-2 y los ejemplos comparativos 1-2, y se cortaron los electrodos positivos y los separadores en 70 mm (longitud) x 25 mm (anchura) para preparar las muestras. Se unió la muestra así preparada y se fijó a una placa de vidrio usando una cinta adhesiva de doble cara de modo que el electrodo positivo estaba orientado hacia la placa de vidrio. Se exfolió la parte de separador de la muestra a 25 °C a una velocidad de 25 mm/min en un ángulo de 180°, y se evaluó la resistencia mecánica en este punto como adhesión y se muestra en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Adhesión (gf/10 mm)
Ejemplo 1	50
Ejemplo 2	45
Ejemplo comparativo 1	15
Ejemplo comparativo 2	20

20 Según el ejemplo experimental 2, la adhesión de los electrodos de las baterías secundarias de litio fabricadas según los ejemplos fue mayor que la adhesión de los electrodos de las baterías secundarias de litio fabricadas según los ejemplos comparativos.

Ejemplo experimental 3. Evaluación de la retención de capacidad

25 Para evaluar la retención de capacidad de los electrodos de las baterías secundarias de litio, se realizaron la carga y descarga con respecto a las baterías secundarias de litio fabricadas según los ejemplos 1-2 y los ejemplos comparativos 1-2 a una temperatura de 45 °C según las condiciones a continuación.

30 Condiciones de carga: (1 C), CC (corriente constante)/CV (tensión constante), (4,25 V, corte de corriente de 0,02 C)

Condiciones de descarga: condiciones de (1 C), CC (corriente constante), 3 V

35 Sobre la base de 1 ciclo mediante el cual se realizan la carga y la descarga una vez para cada uno, se midió la retención de capacidad después de realizar 200 ciclos y se muestra con respecto a la capacidad en un estado inicial (1 ciclo) en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Retención de capacidad basada en 200 ciclos (%)
Ejemplo 1	97
Ejemplo 2	98
Ejemplo comparativo 1	95
Ejemplo comparativo 2	80

40 Según el ejemplo experimental 3, se halló que la retención de capacidad de los ejemplos era mejor que la retención de capacidad de los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

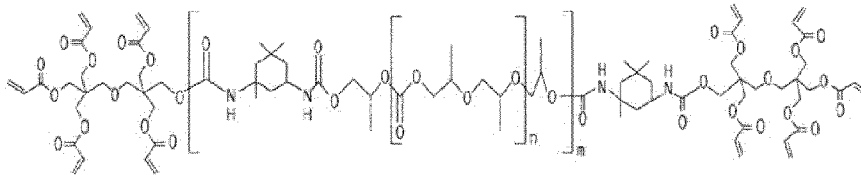
1. Composición para un electrolito de polímero en gel que comprende:

5 un iniciador de polimerización;

un disolvente no acuoso;

una sal de litio; y

10 un oligómero representado por la siguiente fórmula 1-3:

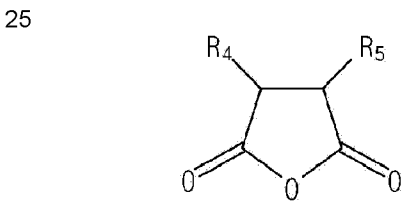


[Fórmula 1-3]

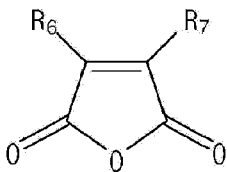
15 en la que m es un número entero de 1 a 200 medido tal como se describe en la descripción, y n es un número entero de 5 a 3000 medido tal como se describe en la descripción.

2. Composición según la reivindicación 1, que comprende además un monómero que contiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo acrilato, un grupo vinilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo amida, un grupo imida, un grupo hidroxilo, un grupo metilol y un grupo carboxilo.

3. Composición según la reivindicación 1, que comprende además un compuesto representado por la siguiente fórmula 2-1, un compuesto representado por la siguiente fórmula 2-2, o un derivado de los mismos:



[Fórmula 2-1]



[Fórmula 2-2]

30 en las que R₄ a R₇ son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo lineal o no lineal, sustituido o no sustituido de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxilo sustituido o no sustituido de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquenilo sustituido o no sustituido de 2 a 10 átomos de carbono.

35 4. Electrolito de polímero en gel preparado usando la composición según la reivindicación 1.

5. Batería secundaria de litio que comprende:

40 un electrodo positivo;

un electrodo negativo;

un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y

45 el electrolito de polímero en gel según la reivindicación 4.