

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 168**

51 Int. Cl.:

H01M 50/457 (2011.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0583 (2010.01)

H01M 10/0585 (2010.01)

C08L 101/06 (2006.01)

H01M 50/403 (2011.01)

H01M 50/443 (2011.01)

H01M 50/446 (2011.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2019** **PCT/KR2019/005146**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2019** **WO19209087**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2019** **E 19793474 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 3761431**

54 Título: **Membrana de separación para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye la misma**

30 Prioridad:

27.04.2018 KR 20180049375

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

24.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 976 168 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

Membrana de separación para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye la misma

5 **Campo técnico****Referencia cruzada a solicitud relacionada**

10 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0049375, presentada el 27 de abril de 2018, en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a una membrana de separación para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye la misma, y más particularmente a una membrana de separación para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye la misma, conteniendo la membrana de separación un electrolito polimérico en gel.

Antecedentes de la técnica

20 La demanda de baterías secundarias como fuente de energía se ha aumentado significativamente a medida que ha aumentado el desarrollo de la tecnología y la demanda de dispositivos móviles, y entre estas baterías secundarias, se ha comercializado y se ha usado ampliamente una batería secundaria de litio que tiene alta densidad de energía, alto potencial de funcionamiento, larga duración de la vida útil por ciclo y baja tasa de autodescarga.

25 Además, como últimamente crece la preocupación por los problemas medioambientales, se llevan a cabo muchos estudios para vehículos eléctricos (EV) y vehículos eléctricos híbridos (HEV), que pueden reemplazar a los vehículos que usan combustibles fósiles, tales como vehículos de gasolina y vehículos diésel, que son una de las principales causas de la contaminación del aire.

30 Una batería secundaria de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) o batería secundaria de litio que tiene alta densidad de energía, alta tensión de descarga y estabilidad de salida se ha usado como fuente de alimentación en tales vehículos eléctricos (EV) y vehículos eléctricos híbridos (HEV), y cuando se usa la batería secundaria de litio en los vehículos eléctricos, la batería secundaria de litio debe usarse durante más de 10 años en condiciones severas
35 además de tener características de alta densidad de energía y capacidad para proporcionar una alta salida en un corto periodo de tiempo y, por consiguiente, se requiere de manera inevitable tener unas características de densidad de energía, seguridad y vida útil larga notablemente más excelentes que la batería secundaria de litio de pequeño tamaño convencional.

40 Generalmente, se fabrica una batería secundaria de litio usando un electrodo negativo (ánodo), un electrodo positivo (cátodo), una membrana de separación dispuesta entre los mismos, y un electrolito que es un medio de transferencia de los iones de litio, y en la batería secundaria convencional, se ha usado principalmente un electrolito en un estado líquido, particularmente un electrolito líquido orgánico conductor iónico en el que se disuelve una sal en un disolvente orgánico no acuoso.

45 Sin embargo, cuando se usa un electrolito de este tipo en un estado líquido, existen altas posibilidades de degradar los materiales de electrodo y volatizar un disolvente orgánico, y también existe un problema de seguridad tal como combustión provocada por una temperatura ambiental creciente y la temperatura de la propia batería. En particular, una batería secundaria de litio tiene el problema de que, puesto que se genera gas en el interior de la batería debido
50 a la descomposición de un disolvente orgánico de carbonato y/o una reacción secundaria entre el disolvente orgánico y el electrodo durante la carga y descarga, aumenta el grosor de la batería. Por consiguiente, se provoca esencialmente el deterioro de rendimiento y seguridad de la batería.

55 Generalmente, se sabe que la seguridad de la batería mejora en el orden de un electrolito líquido, un electrolito polimérico en gel y un electrolito polimérico sólido, pero al contrario, el rendimiento de la batería disminuye en el mismo orden. Actualmente, se sabe que el electrolito polimérico sólido aún no se ha comercializado debido al escaso rendimiento de la batería.

60 Por otro lado, puesto que el electrolito polimérico en gel tiene una excelente seguridad electroquímica, puede mantenerse un grosor constante de una batería y, además, puesto que el electrolito polimérico en gel tiene una excelente adhesión entre el electrodo y el electrolito debido a la fuerza de adherencia inherente en el gel, puede fabricarse una batería de película delgada y, por consiguiente, recientemente, se ha usado ampliamente un electrolito polimérico en gel.

65 Por otro lado, la membrana de separación es un material inerte que no participa en una reacción electroquímica, sino es un material que proporciona un trayecto a través del cual se mueven los iones de litio para hacer funcionar

una batería y separa el contacto físico entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y, por consiguiente, la membrana de separación es uno de los materiales clave que afecta en gran medida al rendimiento y la estabilidad de una batería.

En una batería secundaria de litio, puede generarse fácilmente calor debido a la energía cinética generada durante la carga y descarga repetida, y una membrana de separación es vulnerable a tal calor. Particularmente en una membrana de separación usando polietileno (PE), puede producirse un fenómeno de "parada" en el que la fusión comienza a aproximadamente 130 °C para cerrar los poros, y puesto que la membrana de separación se funde completamente por encima de 150 °C, no puede impedirse una parada y una fusión internas o puede producirse una falla de la integridad mecánica.

Para superar tales problemas, han continuado recientemente los estudios para mejorar la durabilidad, por ejemplo, realizar un método de recubrimiento por inmersión en el que se recubre una superficie de una membrana de separación con partículas inorgánicas y un aglutinante polimérico.

Sin embargo, cuando se usan juntos el electrolito polimérico en gel y una membrana de separación sobre la que se forma una capa de recubrimiento que contiene partículas inorgánicas, está ausente un elemento capaz de proporcionar fuerza de adherencia entre la capa de recubrimiento y el electrolito. Por consiguiente, el electrolito puede no formarse de manera uniforme sobre la membrana de separación, aumentando de ese modo la resistencia interfacial y dando como resultado un cortocircuito en el interior de una batería.

Por consiguiente, se desea desarrollar una membrana de separación que tenga excelente procesabilidad para aplicarse a diversas baterías y mejora la adhesión entre electrolitos poliméricos en gel mientras que mantiene la durabilidad por encima de un determinado nivel, mejorando de ese modo las características de seguridad y vida útil de una batería, y una batería secundaria de litio que incluye la misma.

El documento de patente 2 divulga un método para fabricar una celda polimérica gelificada que tiene una interfase reticulada entre la capa de recubrimiento de un separador y un electrolito gelificado. El documento de patente 3 describe un separador que muestra una adhesión de electrodo mejorada por curado UV y un método de fabricación del separador. De manera similar, el documento de patente 4 se refiere a un electrolito polimérico en gel y una batería secundaria de litio que usa el electrolito polimérico en gel. Finalmente, el documento de patente 5 se refiere a una composición para un electrolito polimérico en gel que comprende un disolvente líquido de electrolito, a una sal de litio, a un iniciador de polimerización, y a un compuesto mixto de un primer compuesto y un segundo compuesto, y a una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, y un electrolito polimérico en gel, en la que el electrolito polimérico en gel se forma polimerizando la composición para un electrolito polimérico en gel.

(Documento de patente 1) KR 10-2015-0131513 A

(Documento de patente 2) KR-2006-0042326 A

(Documento de patente 3) KR-101-637-477 B1

(Documento de patente 4) KR-101-346-414 B1

(Documento de patente 5) US-2017-309956 A1

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una membrana de separación para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye la misma, siendo capaz la membrana de separación de mejorar las características de seguridad y vida útil de una batería aumentando la adhesión con un electrolito polimérico en gel y también mejorando la procesabilidad teniendo una estructura de múltiples capas.

Solución técnica

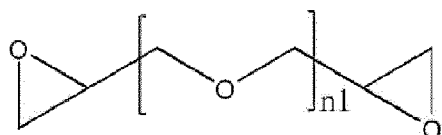
La presente invención proporciona una membrana de separación para una batería secundaria de litio, comprendiendo la membrana de separación: un sustrato; una primera capa de recubrimiento que contiene un primer aglutinante orgánico que es capaz de unirse a un electrolito polimérico en gel a través de una reacción de apertura de anillo epoxídico; y una segunda capa de recubrimiento que contiene un segundo aglutinante orgánico,

en la que el primer aglutinante orgánico es poli(fluoruro de vinilideno) en el que está sustituido un grupo epoxi o un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) y hexafluoropropileno en el que está sustituido un grupo epoxi, y

el electrolito polimérico en gel se forma polimerizando un oligómero que incluye al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas 1 y 2 a continuación,

en la que la membrana de separación tiene una estructura en la que (1) la primera capa de recubrimiento se forma sobre el sustrato y la segunda capa de recubrimiento se forma sobre la primera capa de recubrimiento, o (2) la segunda capa de recubrimiento se forma sobre el sustrato y la primera capa de recubrimiento se forma sobre la segunda capa de recubrimiento:

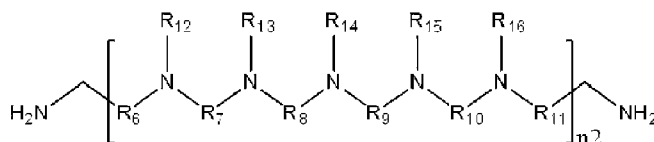
[Fórmula 1]



en la fórmula 1,

$n1$ es un número entero de 2 a 10.000; y

[Fórmula 2]



en la fórmula 2,

R_6 a R_{11} son un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R_{12} a R_{16} son cada uno independientemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, - $NR_{17}R_{18}$ y - $R_{19}NR_{20}R_{21}$, donde R_{19} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R_{17} , R_{18} , R_{20} y R_{21} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y - $R_{22}NH_2$, donde R_{22} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y $n2$ es un número entero de 1 a 10.000.

En una realización de la presente invención, al menos una capa de recubrimiento, que se selecciona de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento, puede incluir un óxido inorgánico que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti, Zr, Sn, Ce, Mg, Ca, Zn, Y, Pb, Ba, Hf y Sr.

En la presente invención, la membrana de separación tiene una estructura en la que (1) la primera capa de recubrimiento se forma sobre el sustrato y la segunda capa de recubrimiento se forma sobre la primera capa de recubrimiento, o (2) la segunda capa de recubrimiento se forma sobre el sustrato y la primera capa de recubrimiento se forma sobre la segunda capa de recubrimiento.

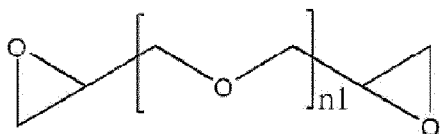
Según la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que comprende:

un conjunto de electrodos que incluye al menos una celda unitaria que contiene al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo, y al menos una primera membrana de separación dispuesta entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y

un electrolito polimérico en gel formado polimerizando un oligómero que incluye al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas 1 y 2 a continuación,

en la que la primera membrana de separación es la membrana de separación para una batería secundaria de litio tal como se describe en las reivindicaciones:

[Fórmula 1]

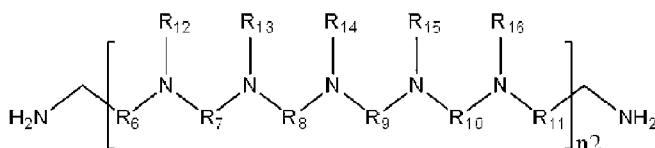


5 en la fórmula 1,

n_1 es un número entero de 2 a 10.000; y

[Fórmula 2]

10



en la fórmula 2,

15 R_6 a R_{11} son un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R_{12} a R_{16} son cada uno independientemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, - $NR_{17}R_{18}$ y - $R_{19}NR_{20}R_{21}$, donde R_{19} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R_{17} , R_{18} , R_{20} y R_{21} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y - $R_{22}NH_2$, donde R_{22} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y n_2 es un número entero de 1 a 10.000.

20

Efectos ventajosos

25

Según la presente invención, una membrana de separación para una batería secundaria de litio incluye una primera capa de recubrimiento que contiene un primer aglutinante orgánico tal como se describe en las reivindicaciones, mejorando de ese modo la fuerza de unión con el electrolito polimérico en gel y, por consiguiente, puede mejorarse la seguridad impidiendo un cortocircuito en el interior de una batería y pueden mejorarse las características de vida útil de una batería secundaria de litio.

30

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección transversal de una membrana de separación según los ejemplos 1 y 2 de la presente invención; y

35

la figura 2 es una vista en sección transversal de una membrana de separación según los ejemplos 3 y 4 de la presente invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

40

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

Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como el significado definido en los diccionarios usados habitualmente. Se entenderá adicionalmente que debe interpretarse que las expresiones o los términos 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 de manera adecuada el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

50

Los términos usados en la presente memoria descriptiva se usan para describir simplemente realizaciones a modo de ejemplo, pero no pretenden limitar la invención. Los términos de una forma singular pueden incluir las formas plurales a menos que se indique lo contrario.

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

55

elementos, o combinaciones de los mismos.

A menos que se especifique lo contrario en la presente invención, la expresión “*” indica el mismo o diferente átomo o una porción conectada entre los extremos de una fórmula.

En la presente invención, el peso molecular promedio en peso (Mw) puede medirse usando cromatografía de permeación en gel (GPC). Por ejemplo, se prepara una muestra de una determinada concentración y, después de eso se estabiliza un instrumento Alliance 4 de sistema de medición de GPC. Una vez que se estabiliza el instrumento, la muestra patrón y la muestra se inyectan en el instrumento para obtener un cromatograma, y el peso molecular puede calcularse según los métodos de análisis (sistema: Alliance 4, columna: Ultrahydrogel linear X 2, eluyente: NaNO_3 0,1 M (tampón fosfato de pH 7,0), velocidad de flujo: 0,1 ml/min, temp.: 40 °C, inyección: 100 ml).

<Membrana de separación para una batería secundaria de litio>

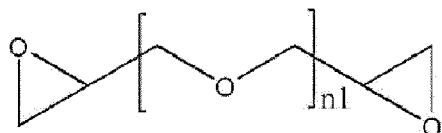
La membrana de separación para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye un sustrato; una primera capa de recubrimiento que contiene un primer aglutinante orgánico que es capaz de unirse a un electrolito polimérico en gel a través de una reacción de apertura de anillo epoxídico; y una segunda capa de recubrimiento que contiene un segundo aglutinante orgánico,

en la que el primer aglutinante orgánico es poli(fluoruro de vinilideno) en el que está sustituido un grupo epoxi o un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) y hexafluoropropileno en el que está sustituido un grupo epoxi, y

el electrolito polimérico en gel se forma polimerizando un oligómero que incluye al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas 1 y 2 a continuación,

en la que la membrana de separación tiene una estructura en la que (1) la primera capa de recubrimiento se forma sobre el sustrato y la segunda capa de recubrimiento se forma sobre la primera capa de recubrimiento, o (2) la segunda capa de recubrimiento se forma sobre el sustrato y la primera capa de recubrimiento se forma sobre la segunda capa de recubrimiento:

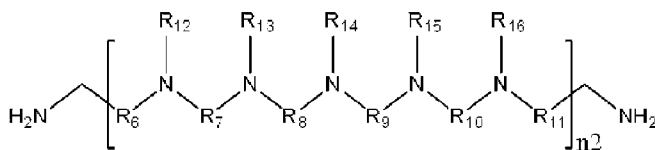
[Fórmula 1]



en la fórmula 1,

$n1$ es un número entero de 2 a 10.000; y

[Fórmula 2]



en la fórmula 2,

R_6 a R_{11} son un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R_{12} a R_{16} son cada uno independientemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, - $\text{NR}_{17}\text{R}_{18}$ y - $\text{NR}_{19}\text{NR}_{20}\text{R}_{21}$, donde R_{19} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R_{17} , R_{18} , R_{20} y R_{21} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y - R_{22}NH_2 , donde R_{22} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y $n2$ es un número entero de 1 a 10.000.

El sustrato puede usar un sustrato poroso, y el sustrato poroso puede usarse sin ninguna limitación particular siempre que se use convencionalmente como material de membrana de separación para un dispositivo electroquímico. Ejemplos de un sustrato poroso de este tipo pueden ser un material textil no tejido o una película polimérica porosa formada por al menos uno de poliolefina, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno),

poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, poliéter sulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno) o polietileno-naftaleno, o puede ser un material laminado de dos o más de los mismos, pero la realización no se limita a los mismos.

- 5 La primera capa de recubrimiento incluye un primer aglutinante orgánico tal como se describe en las reivindicaciones. Además, la primera capa de recubrimiento puede incluir además de manera selectiva un óxido inorgánico.

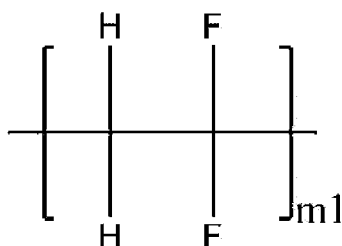
- 10 El primer aglutinante orgánico y el electrolito polimérico en gel formado polimerizando un oligómero se describen en las reivindicaciones. En este momento, la primera capa de recubrimiento puede incluir además de manera selectiva un óxido inorgánico.

- 15 Mientras tanto, el primer aglutinante orgánico es poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) en el que está sustituido un grupo epoxi o un PVdF-co-HFP (copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) y hexafluoropropileno) en el que está sustituido un grupo epoxi.

- 20 En este momento, está sustituido un grupo epoxi en una cadena principal que está formada por la unidad. Específicamente, el hidrógeno (H) en la cadena principal está sustituido con un grupo epoxi, y puede calcularse el grado de sustitución en una unidad de % en moles. Sin embargo, el número o la posición de los grupos funcionales sustituidos no se especifica.

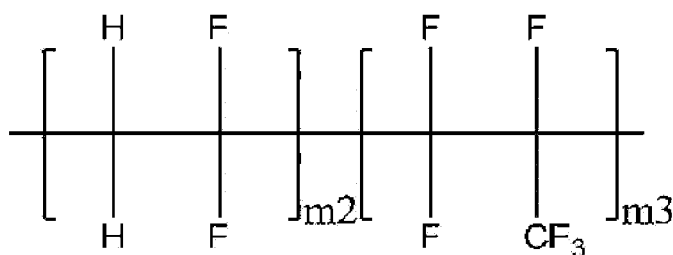
La unidad contiene un grupo alquileo que está sustituido con al menos un elemento halógeno y está representado por uno seleccionado de las unidades representadas por las fórmulas X-1 y X-2 a continuación:

- 25 [Fórmula X-1]



- 30 En la fórmula X-1, m1 es un número entero de 1 a 10.000, preferiblemente de 1 a 7.500, y más preferiblemente de 1 a 5.000; y

[Fórmula X-2]



* 54

- 35 En la fórmula X-2, m2 y m3 son cada independientemente un número entero de 1 a 10.000, preferiblemente de 1 a 7.500, y más preferiblemente de 1 a 5.000.

- 40 Mientras tanto, el primer aglutinante orgánico puede incluirse en una cantidad del 100 % en peso con respecto al peso total de la primera capa de recubrimiento para formar una capa de recubrimiento sola, y cuando está contenido adicionalmente un óxido inorgánico, el primer aglutinante orgánico puede incluirse en una cantidad del 10-80 % en peso con respecto al peso total de la primera capa de recubrimiento, específicamente el 10-60 % en peso, y más específicamente el 10-50 % en peso.

- 45 El óxido inorgánico es un compuesto que tiene excelente resistencia térmica y durabilidad, y cuando se recubre sobre la membrana de separación, puede mejorarse la resistencia mecánica de la membrana de separación y también puede mejorarse la resistencia térmica.

Específicamente, por ejemplo, el óxido inorgánico puede contener al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti, Zr, Sn, Ce, Mg, Ca, Zn, Y, Pb, Ba, Hf y Sr, y preferiblemente al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti y Zr.

Más específicamente, el óxido inorgánico es SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , CaO , ZnO , Y_2O_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{(1-a)}\text{La}_a\text{Zr}_{(1-b)}\text{Ti}_b\text{O}_3$ (PLZT, $0 \leq a \leq 1$ y $0 \leq b \leq 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), BaTiO_3 , HfO_2 (hafnia), SrTiO_3 , etc., y los óxidos inorgánicos descritos tienen generalmente características tales como propiedades físicas que no cambian incluso cuando la temperatura de los mismos es mayor de 200 °C. Más preferiblemente, el óxido inorgánico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .

El óxido inorgánico puede incluirse en una cantidad del 20-90 % en peso con respecto al peso total de la primera capa de recubrimiento, específicamente el 40-90 % en peso, y más específicamente el 50-90 % en peso. Cuando el óxido inorgánico está contenido dentro del intervalo anterior, puede impedirse que el óxido inorgánico se separe de la primera capa de recubrimiento y puede mejorarse la durabilidad de la membrana de separación.

La segunda capa de recubrimiento incluye un segundo aglutinante orgánico, y puede incluirse además de manera selectiva un óxido inorgánico.

El segundo aglutinante orgánico mejora la procesabilidad, y se usa para fijar un óxido inorgánico cuando la segunda capa de recubrimiento incluye además de manera selectiva un óxido inorgánico. Específicamente, el segundo aglutinante orgánico puede usar aglutinantes orgánicos convencionales bien conocidos en la técnica tal como poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) y PVdF-co-HFP (copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) y hexafluoropropileno). Por otro lado, el segundo aglutinante orgánico, puede incluirse en una cantidad del 100 % en peso con respecto al peso total de la segunda capa de recubrimiento para formar una capa de recubrimiento sola, y cuando está contenido además un óxido inorgánico, el segundo aglutinante orgánico puede incluirse en una cantidad del 10-80 % en peso con respecto al peso total de la segunda capa de recubrimiento, específicamente el 10-70 % en peso, y más específicamente el 10-60 % en peso.

El óxido inorgánico es un compuesto que tiene excelente resistencia térmica y durabilidad, y cuando se recubre sobre la membrana de separación, puede mejorarse la resistencia mecánica de la membrana de separación y también puede mejorarse la resistencia térmica.

Específicamente, por ejemplo, el óxido inorgánico puede contener al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti, Zr, Sn, Ce, Mg, Ca, Zn, Y, Pb, Ba, Hf y Sr, y preferiblemente al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti y Zr.

Más específicamente, el óxido inorgánico es SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , CaO , ZnO , Y_2O_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{(1-a)}\text{La}_a\text{Zr}_{(1-b)}\text{Ti}_b\text{O}_3$ (PLZT, $0 \leq a \leq 1$ y $0 \leq b \leq 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), BaTiO_3 , HfO_2 (hafnia), SrTiO_3 , etc., y los óxidos inorgánicos descritos tienen generalmente características tales como propiedades físicas que no cambian incluso cuando la temperatura de los mismos es mayor de 200 °C. Más preferiblemente, el óxido inorgánico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .

El óxido inorgánico puede incluirse en una cantidad del 20-90 % en peso con respecto al peso total de la segunda capa de recubrimiento, específicamente el 40-90 % en peso, y más específicamente el 50-90 % en peso. Cuando el óxido inorgánico está contenido dentro del intervalo anterior, puede impedirse que el óxido inorgánico se separe de la segunda capa de recubrimiento y puede mejorarse la durabilidad de la membrana de separación.

Mientras tanto, la membrana de separación para una batería secundaria de litio según la presente invención tiene una estructura en la (1) la primera capa de recubrimiento se forma sobre un sustrato y la segunda capa de recubrimiento se forma sobre la primera capa de recubrimiento, o (2) la segunda capa de recubrimiento se forma sobre el sustrato y la primera capa de recubrimiento se forma sobre la segunda capa de recubrimiento.

En este momento, cuando una primera capa de recubrimiento se forma en primer lugar sobre un sustrato como en la estructura (1), una segunda capa de recubrimiento que incluye un óxido inorgánico que tiene excelente durabilidad y resistencia térmica se forma sobre la primera capa de recubrimiento y, por consiguiente, puede realizarse fácilmente un procedimiento de laminación-apilamiento o un procedimiento de laminación-plegado usando un conjunto de electrodos que incluye la membrana de separación formada de esta manera. Específicamente, la batería secundaria de litio sometida a laminación-plegado puede fabricarse mediante un procedimiento de laminación en el que una o más membranas de separación se unen en primer lugar a uno o más electrodos positivos o electrodos negativos para formar una celda unitaria que incluye electrodo positivo/membrana de separación/electrodo negativo, y después de eso, disponer una membrana de separación entre las celdas unitarias y apilar/soldar las mismas para formar un conjunto de electrodos y, luego, insertar el conjunto de electrodos en una carcasa de batería e inyectar un electrolito. Por otro lado, la batería secundaria de litio sometida a laminación-plegado puede fabricarse plegando las celdas unitarias producidas a través del procedimiento de laminación usando una lámina larga de membrana de separación para formar un conjunto de electrodos y, luego, insertar el conjunto de electrodos en una carcasa de batería e

inyectar un electrolito. Por otro lado, puesto que la segunda capa de recubrimiento está formada por el óxido inorgánico y el segundo aglutinante orgánico, y existen huecos en la misma, un oligómero contenido en la composición de electrolito puede penetrar en un hueco entre la primera capa de recubrimiento y el electrolito polimérico en gel para realizar la polimerización y, por consiguiente, la fuerza de unión entre el electrolito polimérico en gel y la membrana de separación se mantiene a un determinado nivel o más.

Mientras tanto, cuando una segunda capa de recubrimiento se forma en primer lugar sobre un sustrato como en la estructura (2), un óxido inorgánico que tiene excelente durabilidad puede aplicarse en primer lugar al sustrato para mejorar las propiedades mecánicas del sustrato y mejorar la eficiencia económica de un procedimiento para formar una membrana de separación. Sin embargo, cuando se diseña la membrana de separación, una estructura de la membrana de separación no se limita a una estructura entre las dos estructuras laminadas descritas anteriormente, y puede diseñarse de manera diferente una estructura de laminada dependiendo del propósito de uso de una membrana de separación para una batería secundaria de litio y el procedimiento para fabricar la misma. Además, para mejorar la resistencia térmica y las propiedades mecánicas de la membrana de separación además de la estructura laminada anterior, también es posible laminar adicionalmente una primera capa de recubrimiento y/o una segunda capa de recubrimiento, y formar además una capa de recubrimiento que tenga una estructura de múltiples capas.

Mientras tanto, el grosor total de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento puede ser de 0,2-20 μm . Específicamente, el grosor total puede ser de 0,5-17 μm , y más específicamente, el grosor total puede ser de 1-15 μm . Cuando el grosor total está dentro del intervalo anterior, pueden mejorarse las propiedades mecánicas de la membrana de separación y la fuerza de unión con el electrolito polimérico en gel sin deteriorar la movilidad de los iones de litio.

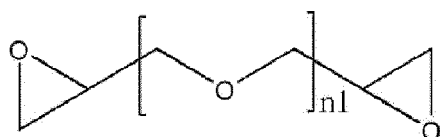
<Batería secundaria de litio>

A continuación en el presente documento, se describirá una batería secundaria de litio.

La batería secundaria de litio según la presente invención incluye: (1) un conjunto de electrodos que incluye al menos una celda unitaria que contiene al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo, y al menos una primera membrana de separación dispuesta entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y (2) un electrolito polimérico en gel formado polimerizando un oligómero que incluye al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1 y 2 a continuación,

en la que la primera membrana de separación es una membrana de separación para una batería secundaria de litio tal como se describe en las reivindicaciones:

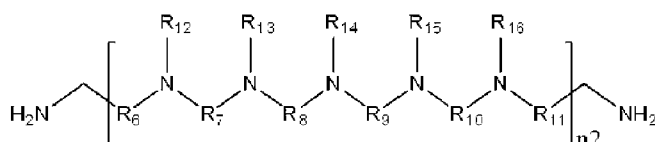
[Fórmula 1]



en la fórmula 1,

n_1 es un número entero de 2 a 10.000; y

[Fórmula 2]



en la fórmula 2,

R_6 a R_{11} son un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R_{12} a R_{16} son cada uno independientemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, - $\text{NR}_{17}\text{R}_{18}$, y - $\text{R}_{19}\text{NR}_{20}\text{R}_{21}$, donde R_{19} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R_{17} , R_{18} , R_{20} y R_{21} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de

carbono, y $-R_{22}NH_2$, donde R_{22} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y n_2 es un número entero de 1 a 10.000.

5 En este momento, la membrana de separación según la presente invención es igual que la descrita anteriormente, y se omitirá una descripción detallada de la misma. A continuación en el presente documento, se describirá cada configuración de las celdas unitarias incluidas en el conjunto de electrodos.

10 En primer lugar, al menos un electrodo positivo incluido en la celda unitaria puede producirse recubriendo un colector de corriente de electrodo positivo con una suspensión de mezcla de electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo, un aglutinante de electrodo, un material conductor de electrodo, un disolvente, etc.

15 El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, o aluminio o acero inoxidable del que se trata superficialmente una superficie con carbono, níquel, titanio, plata, etc.

20 El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar de manera reversible litio y, específicamente puede incluir un óxido compuesto de litio-metal que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. 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.), óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, $LiCoO_2$, etc.), óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, $LiNiO_2$, etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$ (donde $0 < Y < 1$), $LiMn_{2-Z}Ni_ZO_4$ (donde $0 < Z < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $LiNi_{1-Y}Co_YO_2$ (donde $0 < Y < 1$), etc.), óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $LiCo_{1-Y}Mn_YO_2$ (donde $0 < Y < 1$), $LiMn_{2-Z}Co_ZO_4$ (donde $0 < Z < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r1})O_2$ (donde $0 < p_1 < 1$, $0 < q_1 < 1$, $0 < r_1 < 1$, y $p_1 + q_1 + r_1 = 1$), $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r2})O_4$ (donde $0 < p_2 < 2$, $0 < q_2 < 2$, $0 < r_2 < 2$ y $p_2 + q_2 + r_2 = 2$), etc.), u óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $Li(Ni_{p3}Co_{q3}Mn_{r3}M_{s1})O_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, y p_3, q_3, r_3 y s_1 son fracciones atómicas de cada uno de los elementos independientes, $0 < p_3 < 1$, $0 < q_3 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_1 < 1$ y $p_3 + q_3 + r_3 + s_1 = 1$), etc.), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

35 Entre estos materiales activos, para mejorar 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, $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$ o $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$, etc.) u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, etc.), y, teniendo en cuenta un efecto de mejora significativo según el control de clases y razón de contenido de los elementos constituyentes que forman el óxido compuesto de litio-metal, el óxido compuesto de litio-metal puede ser $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ o $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

40 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 60-98 % en peso con respecto al peso total del contenido de sólido excluyendo el disolvente en la suspensión de material activo de electrodo positivo, preferiblemente 70-98 % en peso, y más preferiblemente 80-98 % en peso.

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

55 El material conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad de un material activo de electrodo positivo. El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería y, por ejemplo, puede usarse grafito; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvos metálicos tales como polvos de fluorocarbono, polvos de aluminio o polvos de níquel; fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc o titanato de potasio; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno. Ejemplos específicos de un material conductor disponible comercialmente pueden ser productos a base de negro de acetileno (productos de Chevron Chemical Company, Denka Singapore Private Limited o Gulf Oil Company), negro de Ketjen, productos a base de carbonato de etileno (EC) (producto de Armak Company), Vulcan XC-72 (producto de Cabot Company), o Super P (producto de Timcal Graphite & Carbon). El material conductor puede incluirse en una cantidad del 1-20 % en peso con respecto al peso total de un contenido de sólido excluyendo el disolvente en la suspensión de material activo de electrodo positivo, preferiblemente el 1-

15 % en peso, y más preferiblemente el 1-10 % en peso.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad de que tiene una viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo, así como de manera selectiva el aglutinante de electrodo positivo y el material conductor de electrodo positivo. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de modo que una concentración del contenido de sólido en la suspensión que incluye el material activo de electrodo positivo así como de manera selectiva el aglutinante de electrodo positivo y el material conductor de electrodo positivo es del 60-95 % en peso, preferiblemente el 70-95 % en peso, y más preferiblemente el 70-90 % en peso.

Además, el electrodo negativo, por ejemplo, puede producirse recubriendo un colector de corriente de electrodo negativo con una suspensión de mezcla de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo, un aglutinante de electrodo negativo, un material conductor de electrodo negativo, un disolvente, etc. Por otro lado, el electrodo negativo puede usar el propio colector de corriente metálico como electrodo.

El colector de corriente de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3-500 μm . Un colector de corriente de electrodo negativo de este tipo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, aluminio o acero inoxidable del que se trata superficialmente una superficie con carbono, níquel, titanio, plata, etc., o una aleación de aluminio-cadmio. Además, similar al colector de corriente de electrodo positivo, puede formarse una irregularidad fina sobre la superficie del mismo para mejorar la fuerza de unión del material activo de electrodo negativo, y pueden usarse diversas formas tales como una película, lámina, hoja, red, cuerpo poroso, espuma y material textil no tejido.

El material activo de electrodo negativo puede ser al menos un material activo de electrodo negativo seleccionado del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial, un material carbonoso; un óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO); metales (Me) tal como Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; aleaciones formadas por los metales (Me); óxidos (MeO_x) de los metales (Me); y materiales compuestos de los metales (Me) y carbono.

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

La descripción del aglutinante de electrodo, el material conductor de electrodo y el disolvente son los mismos que los descritos anteriormente, y se omitirá la descripción detallada de los mismos.

El electrolito polimérico en gel puede estar dispuesto entre el electrodo positivo, el electrodo negativo y la membrana de separación, y el electrolito polimérico en gel se forma polimerizando un oligómero tal como se describe en las reivindicaciones. Cuando se usa el oligómero, se produce una polimerización térmicamente a través de una reacción de apertura de anillo entre oligómeros, y el oligómero también puede unirse al primer aglutinante orgánico contenido en la primera capa de recubrimiento a través de una reacción de apertura de anillo epoxídico.

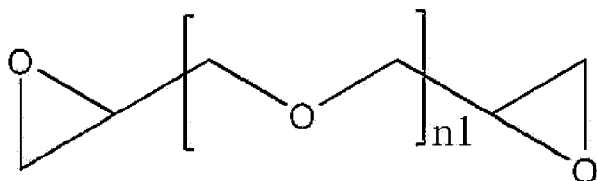
Más específicamente, el oligómero se describe en las reivindicaciones. Cuando se usa el oligómero, se produce la polimerización térmicamente a través de una reacción de apertura de anillo entre oligómeros, y el oligómero también puede unirse al primer aglutinante orgánico contenido en la primera capa de recubrimiento a través de una reacción de apertura de anillo epoxídico.

Mientras tanto, en el caso de un oligómero que se somete a una reacción de polimerización a través de la reacción de polimerización por radicales convencional, sólo cuando se usa esencialmente un iniciador de polimerización, el oligómero puede unirse a través de una reacción de polimerización. Sin embargo, los compuestos de base azoica y a base de peróxido usados como iniciadores de polimerización por radicales pueden tener el problema de que la seguridad de una batería se deteriora generando un gas en el interior de una batería durante una reacción de curado.

Mientras tanto, el oligómero usado en el electrolito polimérico en gel de la presente invención es un oligómero polimerizado a través de una reacción de apertura de anillo epoxídico, y puede realizarse una reacción de polimerización sin usar un iniciador de polimerización usado para polimerizar el oligómero convencional. Por consiguiente, puesto que el gas no se genera en una batería incluso durante el curado a través de una reacción de polimerización, puede impedirse de antemano un hinchamiento de una batería y el cortocircuito de un electrodo provocado por el hinchamiento, mejorando de ese modo la seguridad de una batería.

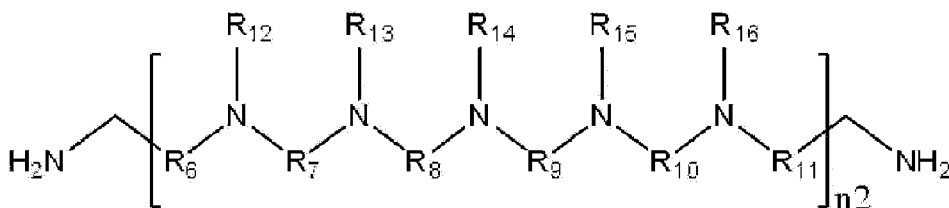
Específicamente, el oligómero incluye al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas 1 y 2 a continuación:

[Fórmula 1]



5 n_1 es un número entero de 2 a 10.000, preferiblemente de 2 a 7.500, y más preferiblemente de 2 a 5.000; y

[Fórmula 2]

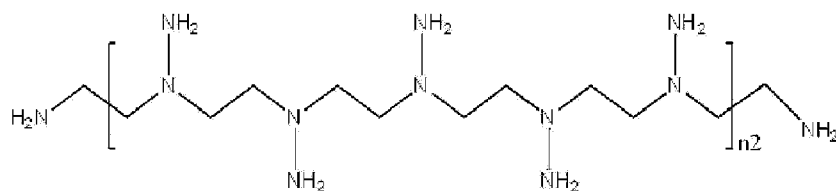


10 En la fórmula 2, R_6 a R_{11} son un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R_{12} a R_{16} son cada uno independientemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno (H), un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, - $NR_{17}R_{18}$ y - $R_{19}NR_{20}R_{21}$, donde R_{19} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R_{17} , R_{18} , R_{20} y R_{21} son cada uno independientemente hidrógeno (H), un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y - $R_{22}NH_2$, donde R_{22} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y n_2 es un número entero de 1 a 10.000, preferiblemente de 1 a 7.500, y más preferiblemente de 1 a 5.000.

20 Mientras tanto, cuando el oligómero contiene tanto los compuestos representados por las fórmulas 1 y 2, el compuesto representado por la fórmula 1 como el compuesto representado por la fórmula 2 pueden mezclarse en una razón en peso de 30:70 a 100:0, preferiblemente de 40:60 a 95:5. Cuando el oligómero que contiene los compuestos mezclados en la razón en peso descrita, pueden mejorarse las propiedades mecánicas de los polímeros formados por el oligómero, mejorando de ese modo la fuga del electrolito polimérico en gel y mejorando la adhesión a la membrana de separación.

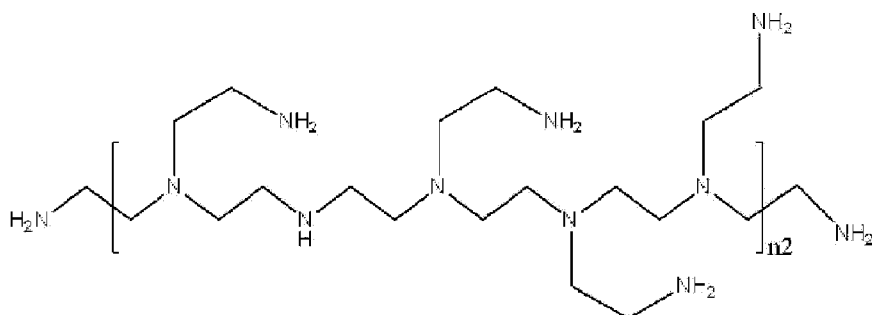
25 Más específicamente, el compuesto representado por la fórmula 2 puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas 2-1 a 2-3 a continuación:

[Fórmula 2-1]



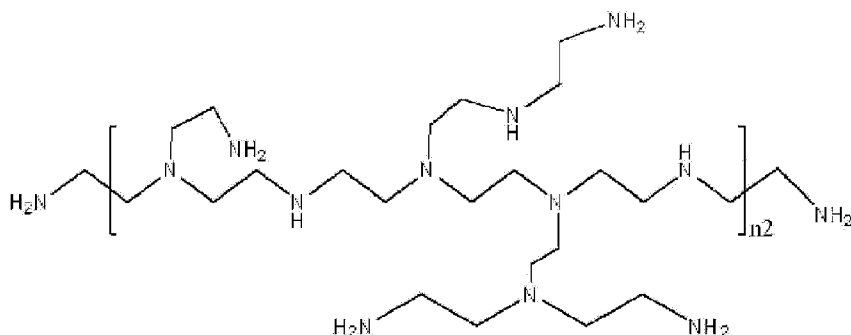
30 En la fórmula 2-1, n_2 es un número entero de 1 a 10.000;

[Fórmula 2-2]



5 En la fórmula 2-2, n_2 es un número entero de 1 a 10.000; y

[Fórmula 2-3]



10

En la fórmula 2-3, n_2 es un número entero de 1 a 10.000.

n_2 es un número entero de 1 a 10.000, y más preferiblemente un número entero de 1 a 7.500.

15 El oligómero representado por la fórmula 1 o la fórmula 2 puede tener un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 100-1.000.000, preferiblemente 100-900.000, y más preferiblemente 300-800.000. Cuando el oligómero tiene un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo anterior, el electrolito polimérico en gel formado mediante curado puede formarse de manera estable para mejorar las propiedades mecánicas en una batería, suprimiendo de ese modo la generación de calor y la ignición que puede provocarse por un impacto externo de una batería, y también controlar un fenómeno de explosión que puede ser provocado por la generación de calor y la ignición. Además, puede suprimirse la fuga y la volatilización del electrolito, mejorando de ese modo significativamente la seguridad a alta temperatura de una batería secundaria de litio.

25 Mientras tanto, el electrolito polimérico en gel se forma preferiblemente inyectando una composición de electrolito polimérico en gel que contiene el oligómero en una carcasa de batería y curando la composición.

Más específicamente, la batería secundaria según la presente invención puede fabricarse a través de etapas en las que: (a) se inyecta un conjunto de electrodos en una carcasa de batería, incluyendo el conjunto de electrodos al menos una celda unitaria que contiene al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo, y al menos una primera membrana de separación dispuesta entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y (b) se inyecta la composición de electrolito polimérico en gel según la presente invención en la carcasa de batería y se polimeriza la composición para formar un electrolito polimérico en gel.

35 En este momento, la composición de electrolito polimérico en gel puede incluir, además del oligómero, una sal de litio y un disolvente orgánico no acuoso.

Puede usarse cualquier sal de litio convencionalmente usada en un electrolito para una batería secundaria de litio como sal de litio sin limitación. Por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede incluir, como anión, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. Uno o, según sea necesario, una mezcla de dos o más de los mismos puede usarse como sal de litio. La sal de litio puede estar contenida a una concentración de 0,8-2 M, específicamente 0,8-1,5 M en la composición de electrolito polimérico en gel. Sin embargo, la concentración no está necesariamente limitada al

intervalo de concentración, y la sal de litio también puede estar contenida a una alta concentración de 2 M o más dependiendo de los otros componentes en la composición de electrolito polimérico en gel.

Puede usarse cualquier disolvente orgánico no acuoso usado convencionalmente en un electrolito para una batería secundaria de litio como disolvente orgánico no acuoso sin limitación. Por ejemplo, un compuesto de éter, un compuesto de éster, un compuesto de amida, un compuesto de carbonato lineal, o un compuesto de carbonato cíclico pueden usarse solos o en una mezcla de dos o más de los mismos. Entre los mismos, puede usarse normalmente un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato lineal, o una mezcla de los mismos.

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

Particularmente, entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, puede usarse un carbonato cíclico, tal como carbonato de etileno o carbonato de propileno, que se sabe que disocian bien una sal de litio en un electrolito debido a una alta constante dieléctrica como disolvente orgánico que tiene una alta viscosidad, y además de tal carbonato cíclico, cuando un carbonato lineal, tal como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, que tiene baja viscosidad y baja constante dieléctrica, se mezcla y se usa en una razón adecuada, puede prepararse un electrolito que tenga una alta conductividad eléctrica.

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

Además, entre los disolventes orgánicos no acuosos, el compuesto de éster puede usar uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en éster lineal tal como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo o propionato de butilo; y un éster cíclico tal como γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ε -caprolactona, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la realización no se limita a los mismos.

Mientras tanto, en otra realización, el conjunto de electrodos puede incluir dos o más celdas unitarias, y puede incluir además una segunda membrana de separación dispuesta entre las celdas unitarias. La celda unitaria usada en este momento es igual que la descrita anteriormente, y la segunda membrana de separación puede usar una membrana de separación generalmente usada tal como polipropileno o polietileno que se conoce de manera convencional como membrana de separación a base de poliolefina y, alternativamente, puede usarse una membrana de separación de material compuesto que tiene una estructura en la que se forman capas de material compuesto inorgánico y orgánico sobre un sustrato a base de olefina, o puede usarse la membrana de separación según la presente invención.

Además, el conjunto de electrodos puede ser un conjunto de electrodos de tipo laminación-plegado o de tipo laminación-apilamiento. Una batería secundaria de litio puede clasificarse según las estructuras de celdas unitarias con una estructura de electrodo positivo/membrana de separación/electrodo negativo incluidas en un conjunto de electrodos, y pueden ser normalmente, una celda unitaria de electrodo bobinado (de tipo enrollado) que tiene una estructura en la que electrodos positivos y electrodos negativos que son de tipo lámina larga se enrollan con membranas de separación interpuestas entre los mismos, una celda unitaria de tipo apilamiento (de tipo laminación) que tiene una estructura en la que una pluralidad de electrodos positivos y electrodos negativos tomados en unidades de un tamaño predeterminado se laminan secuencialmente con membranas de separación interpuestas entre los mismos, un conjunto de electrodos de tipo apilamiento-plegado que tiene una estructura en la que las celdas unitarias se enrollan con una membrana de separación que es de un tipo de película monocelda o bicelda, etc.

En este momento, cuando la membrana de separación según la presente invención se usa como primera membrana de separación incluida en una celda unitaria, una segunda capa de recubrimiento incluida en la primera membrana de separación contiene un óxido inorgánico que tiene alta resistencia térmica y durabilidad mecánica y, por consiguiente, incluso cuando se aplica en una batería secundaria de litio que se fabrica a través de un método laminación-plegado o laminación-apilamiento, puede impedirse de antemano el problema de que un sustrato usado para la primera y segunda membranas de separación se dañe debido a las condiciones de alta temperatura y alta presión durante el procedimiento para provocar el cortocircuito de una batería, mejorando de ese modo la procesabilidad.

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención, según ejemplos específicos. Sin embargo, los siguientes ejemplos se presentan simplemente para ejemplificar la presente invención, y el alcance de la presente invención no se limita a los mismos.

[Ejemplos]1. Ejemplo 1**(1) Preparación de sustrato**

Se mezclaron 100 g de polietileno y 20 g de poli(alcohol vinílico), como agente formador de poros, para formar una mezcla. Se disolvió la mezcla en dimetilformamida, como disolvente polar, a una razón de aproximadamente 1:10 partes en peso para formar una disolución de polímero. Se sometió a colada la disolución de polímero en una placa de vidrio, y luego se secó en un horno a aproximadamente 100 °C durante aproximadamente 30 minutos para obtener una película de polímero. Después de eso, se extrajo poli(alcohol vinílico) (PVA) sumergiendo la película de polímero en agua para preparar un sustrato poroso.

(2) Preparación de membrana de separación para batería secundaria de litio

Se añadieron 3 g de poli(fluoruro de vinilideno) (a continuación en el presente documento, denominado PVdF, peso molecular promedio en peso: 50.000), como primer aglutinante orgánico, en el que estaba sustituido un grupo epoxi en un 0,5 % en moles, y 27 g de óxido de aluminio (Al_2O_3) como óxido inorgánico en 72,1 ml de un disolvente de N-metil-2-pirrolidona (a continuación en el presente documento, denominada NMP), y luego se mezclaron para preparar una primera capa de recubrimiento. Después de eso, se aplicó la composición de primera capa de recubrimiento sobre el sustrato poroso y luego se secó para formar una primera capa de recubrimiento que tenía un grosor de 5 μm . Después de eso, se añadieron 3 g de PVdF (peso molecular promedio en peso: 50.000), como segundo aglutinante orgánico, el que no estaba sustituido un grupo epoxi, y 27 g de óxido de aluminio (Al_2O_3) como óxido inorgánico en 72,1 ml de un disolvente de NMP, y luego se mezclaron para preparar una composición de segunda capa de recubrimiento, y después de eso se aplicó la composición de segunda capa de recubrimiento sobre la primera capa de recubrimiento y luego se secó para formar una segunda capa de recubrimiento que tenía un grosor de 5 μm .

(3) Fabricación de batería secundaria de litio

Se añadieron el 94 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, el 3 % en peso de negro de carbono como material conductor, y el 3 % en peso de PVdF como aglutinante en un disolvente de NMP para preparar una suspensión de mezcla de material activo de electrodo positivo. Se aplicó la suspensión de mezcla de material activo de electrodo positivo sobre una película delgada de aluminio (Al), que es un colector de corriente de electrodo positivo que tiene un grosor de aproximadamente 20 μm , seguido de secado y prensado con rodillo para producir a electrodo positivo.

Se añadieron el 96 % en peso de polvos de carbono como material activo de electrodo negativo, el 3 % en peso de PVdF como aglutinante y el 1 % en peso de negro de carbono como material conductor a un disolvente de NMP para preparar una suspensión de mezcla de material activo de electrodo negativo. Se aplicó la suspensión de mezcla de material activo de electrodo negativo sobre una película delgada de cobre (Cu), que es un colector de corriente de electrodo negativo que tiene un grosor de 10 μm , seguido de secado y prensado con rodillo para producir un electrodo negativo.

Se añadieron 5 g de una mezcla, en la que se mezclaron el compuesto representado por la fórmula 1 (peso molecular promedio en peso (Mw): 500) y el compuesto representado por la fórmula 2-3 a una razón en peso de 7:3, a 94,99 g de un disolvente orgánico, en el que se disolvió LiPF_6 1 M en carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) (EC:EMC = 3:7 (razón volumétrica)), seguido de agitación y disolución completa para preparar una composición de electrolito polimérico en gel.

Se alojó una celda unitaria (conjunto de electrodos) en la que apilaron secuencialmente el electrodo positivo/membrana de separación/electrodo negativo en una carcasa de batería, y luego se inyectó a la misma la composición de electrolito polimérico en gel y se almacenó a temperatura ambiente durante 2 días. Después de eso, se calentó la carcasa a 60 °C durante 24 horas (procedimiento de polimerización térmica) para fabricar una batería secundaria de litio.

2. Ejemplo 2

Se fabricaron una membrana de separación para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó PVdF-co-HFP (copolímero de poli(fluoruro de

vinilideno) y hexafluoropropileno, a continuación en el presente documento, denominado PVdF-co-HFP) (peso molecular promedio en peso: 100.000), en el que no estaba sustituido un grupo epoxi en 0,5 % en moles, en lugar de PVdF (peso molecular promedio en peso: 50.000), en el que no estaba sustituido un grupo epoxi en 0,5 % en moles, como primer aglutinante orgánico, y se usó PVdF-co-HFP, el que no estaba sustituido un grupo epoxi, en lugar de PVdF, el que no estaba sustituido un grupo epoxi, como segundo aglutinante orgánico, en el ejemplo 1.

3. Ejemplo 3

Se fabricaron una membrana de separación para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se aplicó la composición de segunda capa de recubrimiento en primer lugar sobre un sustrato, y luego se secó para formar una segunda capa de recubrimiento, y después de eso se aplicó la composición de primera capa de recubrimiento, y luego se secó para formar una primera capa de recubrimiento, en el ejemplo 1.

4. Ejemplo 4

Se fabricaron una membrana de separación para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto porque se aplicó la composición de segunda capa de recubrimiento en primer lugar sobre un sustrato, y luego se secó para formar una segunda capa de recubrimiento, y después de eso se aplicó la composición de primera capa de recubrimiento, y luego se secó para formar una primera capa de recubrimiento, en el ejemplo 2.

[Ejemplos comparativos]

1. Ejemplo comparativo 1

Se fabricaron una membrana de separación para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera excepto porque se usó un sustrato sobre el que no se formaron ambas primera y segunda capas de recubrimiento, como membrana de separación, en el ejemplo 1.

2. Ejemplo comparativo 2

Se fabricaron una membrana de separación para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera excepto porque se formó una segunda capa de recubrimiento directamente sobre un sustrato sin formar una primera capa de recubrimiento, en el ejemplo 1.

[Ejemplos experimentales]

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

Se realizó la formación en cada de una de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 y 2 a una corriente de 200 mA (tasa de 0,1 C), y luego se repitieron 3 veces una carga a CC/CV a 4,2 V y 666 mA (0,33 C, punto de corte de 0,05 C) y una descarga a CC a 3 V y 666 mA (0,33 C), y después de eso se midió la caída de tensión generada cuando se realizó una descarga de 10 segundos a una corriente de 5 A (2,5 C), y el valor de resistencia a corriente continua calculado sustituyendo el valor medido en la fórmula de $R=V/I$ (ley de Ohm) se muestra en la tabla 1 a continuación como valor de resistencia inicial.

[Tabla 1]

	Resistencia inicial (Ohm)
Ejemplo 1	0,041
Ejemplo 2	0,043
Ejemplo 3	0,041
Ejemplo 4	0,042
Ejemplo comparativo 1	0,070
Ejemplo comparativo 2	0,065

Haciendo referencia a la tabla 1, puede confirmarse que las baterías secundarias de litio en los ejemplos 1 a 4 tienen menor resistencia inicial en comparación con las baterías secundarias de litio en los ejemplos comparativos 1 y 2 porque la adhesión entre el electrolito polimérico en gel y la membrana de separación es alta, mejorando de ese modo las características interfaciales.

2. Ejemplo experimental 2: Prueba de medición de ciclo a alta temperatura (vida útil) de una batería

Se realizó la formación en cada una de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 y 2 a una corriente de 200 mA (tasa de 0,1 C), y luego se repitieron 50 veces una carga a CC/CV a 4,2 V y 666 mA (0,33 C, punto de corte 0,05 C) y una descarga a CC a 3 V y 666 mA (0,33 C) a alta temperatura de 45 °C.

Después de eso, se calculó la tasa de retención de capacidad usando la capacidad de la descarga 50^o y la primera capacidad inicial (capacidad de descarga en un estado en el que se realizaron la primera carga y descarga), y los resultados se muestran en la tabla 2.

[Tabla 2]

	Tasa de retención de capacidad después de 50 ciclos (%)
Ejemplo 1	93
Ejemplo 2	94
Ejemplo 3	91
Ejemplo 4	93
Ejemplo comparativo 1	78
Ejemplo comparativo 2	82

Haciendo referencia a la tabla 2, puede confirmarse que las baterías secundarias de litio en los ejemplos 1 a 4 tienen las características de ciclo mejoradas a alta temperatura porque se forma de manera estable el electrolito polimérico en gel, y también tiene una excelente adhesión a la membrana de separación, y se mejora la distribución del electrolito polimérico en gel, suprimiendo de ese modo la reacción de degradación adicional del electrolito polimérico en gel.

3. Ejemplo experimental 3: Evaluación de seguridad a alta temperatura (prueba de caja caliente)

Se cargó completamente cada una de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 y 2 a un estado de carga (SOC) del 100 %, y luego se dejó reposar la batería secundaria de litio durante 4 horas a 150 °C para realizar pruebas de confirmar si produce o no ignición y confirmar el tiempo en el que comienza la ignición. Los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Si se produce o no ignición	Tiempo de comienzo de ignición (minutos)
Ejemplo 1	×	-
Ejemplo 2	×	-
Ejemplo 3	×	-
Ejemplo 4	×	-
Ejemplo comparativo 1	○	<5
Ejemplo comparativo 2	○	30

En la tabla 3, × representa un caso en el que no se produjo ignición durante el almacenamiento a 150 °C, y ○ representa un caso en el que se produjo ignición durante el almacenamiento a 150 °C.

Haciendo referencia a la tabla 3, puede confirmarse que puesto que las baterías secundarias de litio en los ejemplos 1 a 4 tienen una excelente estabilidad interfacial entre el electrolito y la membrana de separación incluso cuando se almacena a alta temperatura en un estado completamente cargado, se suprimen una reacción exotérmica y un fenómeno de fuga térmica y, no se produce ignición. En cambio, puede confirmarse que puesto que las baterías secundarias de litio en los ejemplos comparativos 1 y 2 tienen menor estabilidad interfacial entre el electrolito y la membrana de separación, no se suprime una reacción exotérmica durante el almacenamiento a 150 °C, y se producen un fenómeno de fuga térmica e ignición en serie.

REIVINDICACIONES

1. Membrana de separación para una batería secundaria de litio, comprendiendo la membrana de separación:

un sustrato;

una primera capa de recubrimiento que contiene un primer aglutinante orgánico que es capaz de unirse a un electrolito polimérico en gel a través de una reacción de apertura de anillo epoxídico; y

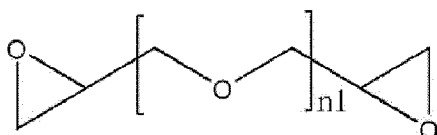
una segunda capa de recubrimiento que contiene un segundo aglutinante orgánico,

en la que el primer aglutinante orgánico es poli(fluoruro de vinilideno) en el que está sustituido un grupo epoxi o un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) y hexafluoropropileno en el que está sustituido un grupo epoxi, y

el electrolito polimérico en gel se forma polimerizando un oligómero que incluye al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas 1 y 2 a continuación,

en la que la membrana de separación tiene una estructura en la que (1) la primera capa de recubrimiento se forma sobre el sustrato y la segunda capa de recubrimiento se forma sobre la primera capa de recubrimiento, o (2) la segunda capa de recubrimiento se forma sobre el sustrato y la primera capa de recubrimiento se forma sobre la segunda capa de recubrimiento:

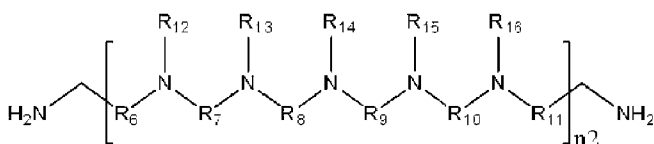
[Fórmula 1]



en la fórmula 1,

n_1 es un número entero de 2 a 10.000; y

[Fórmula 2]



en la fórmula 2,

R_6 a R_{11} son un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R_{12} a R_{16} son cada uno independientemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, $-NR_{17}R_{18}$ y $-R_{19}NR_{20}R_{21}$, donde R_{19} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R_{17} , R_{18} , R_{20} y R_{21} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y $-R_{22}NH_2$, donde R_{22} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y n_2 es un número entero de 1 a 10.000.

2. Membrana de separación según la reivindicación 1,

en la que al menos una capa de recubrimiento, que se selecciona de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento, comprende un óxido inorgánico que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti, Zr, Sn, Ce, Mg, Ca, Zn, Y, Pb, Ba, Hf y Sr.

3. Membrana de separación según la reivindicación 1,

en la que el grosor total de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento es de 0,2-20 μm .

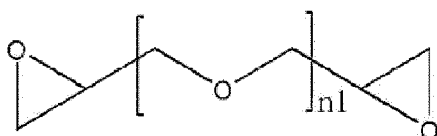
4. Batería secundaria de litio que comprende:

un conjunto de electrodos que incluye al menos una celda unitaria que contiene al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo, y al menos una primera membrana de separación dispuesta entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y

un electrolito polimérico en gel formado polimerizando un oligómero que incluye al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas 1 y 2 a continuación,

en la que la primera membrana de separación es una membrana de separación para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1:

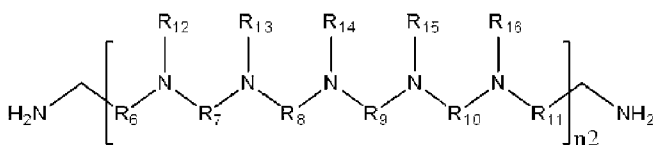
[Fórmula 1]



en la fórmula 1,

$n1$ es un número entero de 2 a 10.000; y

[Fórmula 2]



en la fórmula 2,

R_6 a R_{11} son un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R_{12} a R_{16} son cada uno independientemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, - $NR_{17}R_{18}$ y - $R_{19}NR_{20}R_{21}$, donde R_{19} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R_{17} , R_{18} , R_{20} y R_{21} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y - $R_{22}NH_2$, donde R_{22} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y $n2$ es un número entero de 1 a 10.000.

5. Batería secundaria de litio según la reivindicación 4,

en la que el conjunto de electrodos comprende dos o más celdas unitarias, y comprende además una segunda membrana de separación dispuesta entre las celdas unitarias.

FIG. 1

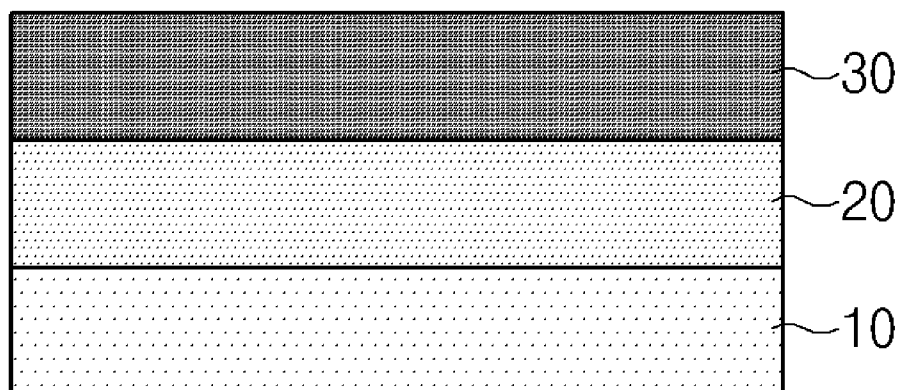


FIG. 2

