

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 803**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2019** **PCT/KR2019/011760**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2020** **WO20055122**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2019** **E 19858952 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024** **EP 3780223**

54 Título: **Composición de electrolito termoendurecible para batería secundaria de litio, electrolito de polímero en gel preparado a partir de la misma y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

10.09.2018 KR 20180107916

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

10.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AHN, KYOUNG HO;
LEE, JUNG HOON;
SHIN, WON KYUNG;
LEE, JAE WON;
PARK, SOL JI y
LEE, CHUL HAENG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 981 803 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 de electrolito termoendurecible para batería secundaria de litio, electrolito de polímero en gel preparado a partir de la misma y batería secundaria de litio que incluye el mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio, a un electrolito de polímero en gel preparado a partir de la misma y a una batería secundaria de litio que incluye el electrolito de polímero en gel y, más particularmente, a una composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio que incluye un polímero u oligómero que tiene un grupo funcional polimerizable térmicamente, a un electrolito de polímero en gel preparado a partir de la misma y a una batería secundaria de litio que incluye el electrolito de polímero en gel tal como se define en las reivindicaciones.

Antecedentes de la técnica

Recientemente, existe una demanda creciente de baterías secundarias de alto rendimiento y alta estabilidad, porque las industrias eléctrica, electrónica, de comunicaciones e informática se han desarrollado rápidamente. Particularmente, en línea con la miniaturización y las tendencias de peso ligero de los dispositivos electrónicos (de comunicaciones), se requieren baterías secundarias de litio miniaturizadas y de película delgada, como componentes principales en este campo.

Un electrolito en estado líquido, por ejemplo, un electrolito líquido orgánico conductor de iones, en el que una sal se disuelve en un disolvente orgánico usando un disolvente orgánico de carbonato como disolvente principal, se ha usado principalmente como electrolito en una batería secundaria de litio. Sin embargo, el electrolito líquido es desventajoso porque la estabilidad es baja, por ejemplo, la posibilidad de volatilizar el disolvente orgánico no sólo es alta, sino que también aumenta el grosor de la batería porque se genera gas en la batería debido a la descomposición del disolvente orgánico de carbonato y/o una reacción secundaria entre el disolvente orgánico y un electrodo durante la carga y descarga. En particular, si esta reacción secundaria se acelera durante el almacenamiento a alta temperatura, dado que el gas generado continuamente provoca un aumento de la presión interna de la batería, puede provocar un fenómeno en el que un centro de una superficie predeterminada de la batería se deforma, por ejemplo, una batería de tipo prismático se hincha en una dirección específica, o se explota. Además, se genera una diferencia local en la adhesión sobre una superficie de electrodo provocando el problema de que no se produce una reacción de electrodo por igual sobre toda la superficie de electrodo.

Por consiguiente, para asegurar la estabilidad de la batería secundaria de litio, recientemente ha surgido investigación para comercializar un electrolito de polímero, tal como un electrolito de polímero en gel, en lugar del electrolito líquido.

El electrolito de polímero en gel es ventajoso porque, dado que tiene una excelente estabilidad electroquímica en comparación con el electrolito líquido, el grosor de la batería puede no sólo mantenerse constantemente, sino que también puede prepararse una batería de tipo película delgada estable debido a la adhesión inherente de una fase de gel.

Una batería secundaria, en la que se usa el electrolito de polímero en gel, puede prepararse mediante los dos métodos siguientes.

En primer lugar, existe un método de tipo recubrimiento en el que, después de la preparación de una composición para un electrolito de polímero en gel en estado líquido disociando un polímero o un monómero que tiene un sitio polimerizable con un iniciador de polimerización en una disolución de electrolito líquido en la que se disuelve una sal en un disolvente orgánico no acuoso, se recubren una superficie o ambas superficies de al menos uno de un electrodo y un separador con la composición y se realiza la gelificación usando calor o luz ultravioleta (UV) para formar un electrolito de polímero en gel sobre la superficie del electrodo o el separador.

Además, existe un método de tipo inyección en el que, después de la inyección de la composición para un electrolito de polímero en gel en estado líquido en una batería secundaria que incluye un conjunto de electrodos en el que se enrollan o apilan un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador, se realiza la gelificación (reticulación) en condiciones de temperatura y tiempo apropiadas para formar un electrolito de polímero en gel.

Con respecto al método de tipo inyección, la humectación del electrodo por la disolución de electrolito se mejora en comparación con la del método de tipo recubrimiento, pero el método de tipo inyección es desventajoso porque se produce pregelificación debido a una reacción con el iniciador de polimerización a temperatura ambiente antes de la inyección de la composición para un electrolito de polímero en gel en la batería secundaria. Por tanto, dado que la humectación de la batería se reduce cuando se produce la pregelificación antes del curado, el rendimiento general de la batería no sólo puede degradarse, sino que también el procedimiento de inyección de líquido puede no realizarse fácilmente y, además, la resistencia interfacial entre el electrodo y el separador puede aumentarse para

degradar el rendimiento del ciclo.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar una técnica para preparar una batería secundaria de litio en la que se mejore la humectación durante la preparación de la batería secundaria que incluye el electrolito de polímero en gel y pueda lograrse un alto rendimiento evitando la reacción secundaria provocada por el iniciador de polimerización.

El documento US 2014/220427 A1 se refiere a una composición para un electrolito de polímero en gel que incluye i) un disolvente de disolución de electrolito, ii) una sal de litio ionizable, iii) un iniciador de polimerización y iv) un monómero que tiene un grupo funcional que puede unirse a iones metálicos y una batería secundaria de litio que incluye la composición para un electrolito de polímero en gel. El documento EP 1 868 260 A1 se refiere a un electrolito sólido que tiene una alta conductividad iónica para su uso en baterías, dispositivos electrocrómicos, sensores, accionadores y similares y más particularmente, a un electrolito sólido orgánico que comprende un polímero obtenido mediante (co)polimerización de un(os) monómero(s) que contiene(n) ciano y una batería secundaria que comprende el mismo. El documento EP 3 171 449 A1 se refiere a un electrolito para una batería de metal alcalino-aire y una batería de metal alcalino-aire que incluye el electrolito. D. Zhou, *et. al.* Journal of Materials Chemistry A, 2014, vol. 2, páginas 20059-20066, se refiere a la investigación del electrolito de polímero en gel a base de resina ciano: mecanismo de gelificación *in situ* y fabricación interfacial electrodo-electrolito en baterías de iones de litio. El documento KR 2017 0113422 A se refiere a una composición para un electrolito de polímero en gel y un electrolito de polímero en gel preparado polimerizando el electrolito de polímero en gel. El documento WO 2017/098851 A1 se refiere a una batería secundaria equipada con un electrodo positivo, un electrodo negativo y una capa de electrolito, en la que la capa de electrolito comprende una disolución electrolítica y un copolímero constituido por componentes que comprenden fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno y un heterocompuesto insaturado. El documento KR 2012 0000733 A se refiere a una composición de electrolito de polímero en gel termoendurecible. El documento JP 2009 009703 A se refiere a un electrolito sólido que tiene alta conductividad iónica útil para baterías, dispositivos electrocrómicos, sensores, accionadores, etc., en particular, un electrolito sólido orgánico que usa un material polimérico obtenido polimerizando o copolimerizando un monómero que tiene un grupo ciano y una batería secundaria que usa el mismo. El documento JP 2009 102608 A se refiere a un polímero acrílico que tiene una pluralidad de unidades estructurales expresadas por fórmulas químicas específicas y tiene un peso molecular promedio en masa de 1.000-100.000.

Documento de la técnica anterior

Publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2014-0035793

Documento US 2014/220426 A1

Documento EP 1 868 260 A1

Documento EP 3 171 449 A1

D. Zhou, *et. al.* Journal of Materials Chemistry A, 2014, vol. 2, páginas 20059-20066

Documento KR 2017 0113422 A

Documento WO 2017/098851 A1

Documento KR 2012 0000733 A

Documento JP 2009 009703 A

Documento JP 2009 102608 A.

Descripción de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio que incluye un polímero u oligómero que tiene un grupo funcional polimerizable térmicamente.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito de polímero en gel para una batería secundaria de litio que se prepara a partir de la composición de electrolito termoendurecible.

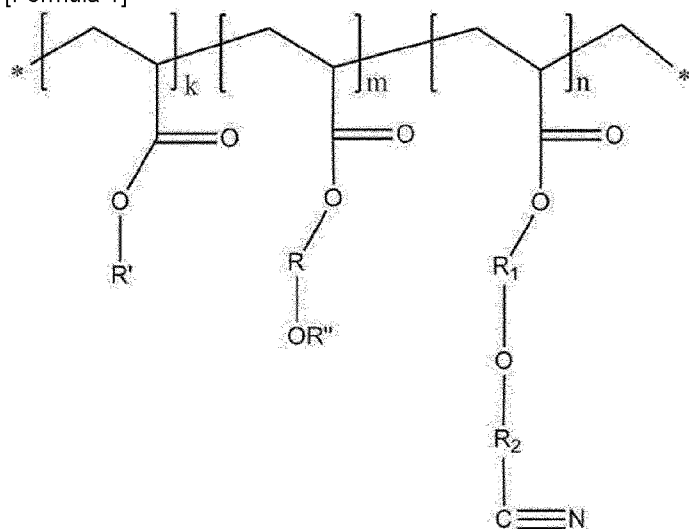
Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrolito de polímero en gel.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio que incluye:

- 5 LiPF₆ como primera sal de litio;
- una segunda sal de litio que no incluye LiPF₆;
- un disolvente orgánico no acuoso; y
- 10 un polímero u oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R, R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R' es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

R'' es hidrógeno (H) o litio (Li) y

k, m y n son los números de unidades de repetición,

en la que k es un número entero de 1 a 15.000,

m es un número entero de 10 a 12.000 y

n es un número entero de 10 a 8.500.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito de polímero en gel para una batería secundaria de litio preparada mediante una polimerización térmica de la composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio de la presente invención.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrolito de polímero en gel de la presente invención.

Efectos ventajosos

Dado que una composición de electrolito termoendurecible de la presente invención incluye un polímero u oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 1 que incluye un grupo ciano como grupo funcional polimerizable térmicamente en su extremo, puede formarse un electrolito de polímero en gel mediante calentamiento incluso en ausencia de un iniciador de polimerización y, por tanto, puede evitarse la pregelificación de la composición de electrolito termoendurecible provocada por el iniciador de polimerización. Además, en la presente invención, puede lograrse un electrolito de polímero en gel que tiene una capacidad de impregnación mejorada y una batería secundaria de litio que tiene características mejoradas de estabilidad frente a oxidación y capacidad mediante la inclusión de la composición de electrolito termoendurecible.

Modo para llevar a cabo la invención

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

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 coherente 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.

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

Además, en la presente memoria descriptiva, la expresión "grupo alquileo" indica un grupo hidrocarburo insaturado divalente ramificado o no ramificado. En una realización, el grupo alquileo puede estar sustituido o no sustituido. El grupo alquileo incluye un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo isopropileno, un grupo butileno, un grupo isobutileno, un grupo terc-butileno, un grupo pentileno y un grupo 3-pentileno, pero el grupo alquileo no se limita a los mismos.

Además, en la presente memoria descriptiva, la expresión "unidad de repetición" indica una unidad monomérica que constituye un polímero.

Además, en la presente memoria descriptiva, la expresión "grupo funcional polimerizable térmicamente" indica un grupo funcional capaz de realizar la polimerización entre los mismos grupos funcionales o grupos funcionales diferentes mediante calentamiento en ausencia de un iniciador de polimerización.

Composición de electrolito termoendurecible

Específicamente, en una realización de la presente invención, se proporciona una composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio que incluye:

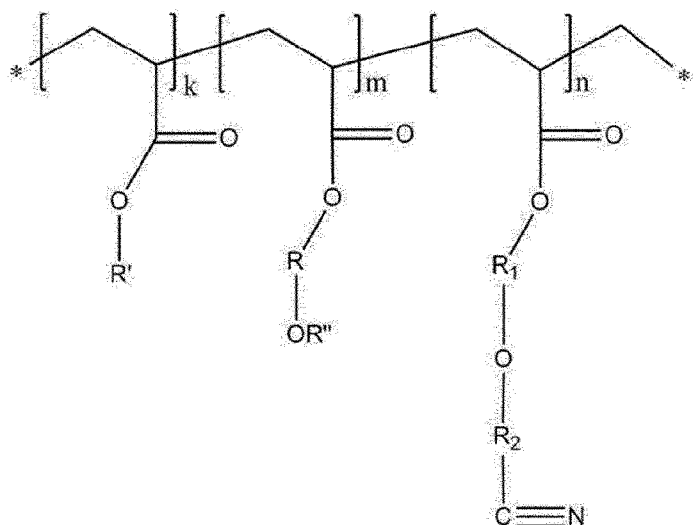
LiPF₆ como primera sal de litio,

una segunda sal de litio que no incluye LiPF₆,

un disolvente orgánico no acuoso y

un polímero u oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R, R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R' es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

R'' es hidrógeno (H) o litio (Li) y

k, m y n son los números de unidades de repetición,

en la que k es un número entero de 1 a 15.000,

m es un número entero de 10 a 12.000 y

n es un número entero de 10 a 8.500.

(1) Primera sal de litio

En primer lugar, la composición de electrolito termoendurecible de la presente invención incluye LiPF_6 como primera sal de litio.

LiPF_6 , como primera sal de litio, genera PF_5^- mientras se descompone térmicamente por calentamiento durante un procedimiento de curado para gelificación y el PF_5^- generado puede actuar como iniciador de polimerización. Es decir, puede producirse la gelificación mientras un grupo ciano, como grupo funcional polimerizable térmicamente contenido en el compuesto representado por la fórmula 1, experimenta polimerización catiónica por el PF_5^- generado por calentamiento para formar reticulaciones entre los polímeros u oligómeros que contienen las unidades representadas por la fórmula 1.

Los iones Li^+ pueden consumirse mientras una parte del LiPF_6 , como primera sal de litio, participa en una reacción de polimerización durante la polimerización térmica de la composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio de la presente invención. Por tanto, en la presente invención, puede incluirse además una segunda sal de litio para evitar una disminución en la concentración de los iones Li^+ en la composición de electrolito termoendurecible durante la polimerización térmica.

(2) Segunda sal de litio

La segunda sal de litio puede usarse sin limitación particular siempre que sea un compuesto, que no incluye LiPF_6 , capaz de proporcionar iones de litio usados en una batería secundaria de litio y, como ejemplo representativo, la segunda sal de litio puede incluir Li^+ como catión y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, AlCl_4^- , AlO_4^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, $\text{C}_6\text{HF}_6\text{N}^-$ (LiTDI) y SCN^- como anión.

Específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiCl , LiBr , LiI , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiAlO_4 , LiCF_3SO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCH_3SO_3 , LiTFSI ((bis) trifluorometanosulfonimida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), LiFSI (bis(fluorosulfonil)imida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) y LiBETI (bis(perfluoroetanosulfonimida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$), o una mezcla de dos o más de los mismos y, además de la misma, puede usarse sin limitación una sal de litio usada normalmente en una disolución de electrolito de la batería secundaria de litio.

La primera sal de litio y la segunda sal de litio pueden incluirse en una razón molar de 1:0,01 a 1:50, particularmente de 1:1 a 1:30 y más particularmente de 1:1 a 1:10.

En un caso en el que la razón molar de la segunda sal de litio con respecto a 1 mol de la primera sal de litio es menor de 0,01, dado que la concentración de iones de litio en la composición de electrolito termoendurecible se reduce para disminuir la movilidad de los iones de litio, las características de capacidad de la batería secundaria de litio pueden degradarse. La segunda sal de litio tiene un excelente efecto de transferencia iónica, pero puede generar un componente alcalino o amina debido a una reacción secundaria con la humedad en la batería. Por tanto, si la razón molar de la segunda sal de litio con respecto a 1 mol de la primera sal de litio es mayor de 50, un componente metálico, por ejemplo, un colector de corriente o una carcasa de batería puede corroerse por el componente alcalino o amina generado debido a la reacción secundaria, o puede reducirse la tasa de reacción de reticulación entre los polímeros u oligómeros durante la polimerización térmica.

En la composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio, la concentración de mezclado de la primera sal de litio y la segunda sal de litio puede estar en un intervalo de 0,1 M a 5 M, particularmente de 0,5 M a 5 M y más particularmente de 1 M a 4,5 M. En un caso en el que la concentración de mezclado de las sales de litio totales en la composición de electrolito termoendurecible es menor de 0,1 M, dado que se reduce la conductividad iónica del electrolito, se degrada el rendimiento del electrolito y, en un caso en el que la concentración

de mezclado de las sales de litio es mayor de 5 M, la capacidad de impregnación del electrolito se reduce a medida que aumenta la viscosidad del electrolito y la movilidad de los iones de litio puede reducirse para degradar las características de capacidad.

5 (3) Disolvente orgánico no acuoso

Pueden usarse diversos disolventes orgánicos usados normalmente en un electrolito de litio como disolvente orgánico no acuoso sin limitación. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede incluir un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico, un disolvente orgánico a base de carbonato lineal o un disolvente orgánico mixto de los mismos.

10 El disolvente orgánico a base de carbonato cíclico es un disolvente orgánico capaz de disociar bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad como disolvente orgánico altamente viscoso, en el que los ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico pueden ser al menos un disolvente orgánico 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 y carbonato de vinileno y, entre ellos, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede incluir al menos uno de carbonato de etileno y carbonato de propileno (PC).

20 Además, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal es un disolvente orgánico con baja viscosidad y baja permitividad, en el que, como ejemplo representativo del mismo, puede usarse al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede incluir específicamente al menos uno de carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo.

25 En la presente invención, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal pueden incluirse en una razón en volumen de 10:90 a 50:50, por ejemplo, de 15:85 a 30:70 para asegurar una alta conductividad iónica.

30 Además, el disolvente orgánico puede incluir además al menos un disolvente orgánico de un disolvente orgánico a base de éster lineal y un disolvente orgánico a base de éster cíclico, que tienen un punto de fusión más bajo y una estabilidad más alta a altas temperaturas que las del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y/o el disolvente orgánico a base de carbonato lineal, para preparar una disolución de electrolito que tiene alta conductividad iónica. Específicamente, el disolvente orgánico puede incluir además un disolvente orgánico a base de éster lineal que puede reducir la viscosidad de la composición de electrolito termoendurecible y puede aumentar simultáneamente un grado de disociación de la sal de litio quelando cationes de litio mediante una estructura simétrica de éter. En un caso en el que se usa adicionalmente el disolvente de éster lineal, la conductividad iónica de la composición de electrolito termoendurecible puede mejorarse adicionalmente.

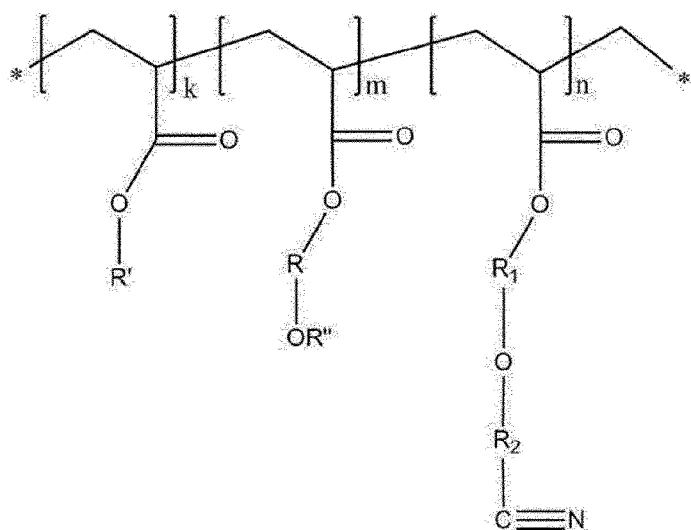
40 Puede usarse normalmente como disolvente orgánico a base de éster lineal uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo y propionato de butilo o una mezcla de dos o más de los mismos, pero el disolvente orgánico a base de éster lineal no se limita a los mismos.

45 Además, el disolvente orgánico a base de éster cíclico puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ϵ -caprolactona.

(4) Polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1

50 La composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio de la presente invención incluye un polímero u oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 1, que tiene un grupo funcional polimerizable térmicamente, para realizar la polimerización por calentamiento en ausencia de un iniciador de polimerización.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R, R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R' es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

R'' es H o Li y

k, m y n son los números de unidades de repetición,

en la que k es un número entero de 1 a 15.000,

m es un número entero de 10 a 12.000 y

n es un número entero de 10 a 8.500.

Dado que el polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 contiene un grupo ciano (CN) como grupo funcional polimerizable térmicamente en su extremo, se produce una reacción de polimerización de reticulación a temperatura ambiente (25 °C±10 °C), por ejemplo, a una temperatura de 40 °C o más, específicamente, 60 °C o más incluso sin un iniciador de polimerización independiente y, por tanto, se produce la gelificación. Es decir, cuando se generan aniones, por ejemplo, PF₅⁻, a partir de LiPF₆ como primera sal de litio, presente en la disolución de electrolito por el tratamiento térmico, el PF₅⁻ reacciona con H₂O que permanece en la disolución de electrolito para formar H⁺(PF₅OH)⁻. El H⁺(PF₅OH)⁻ se une al grupo ciano (-CN) del polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 para formar un grupo HN=C⁺(PF₅OH)⁻ y, mientras se repite un procedimiento de formación de una reticulación entre el grupo HN=C⁺(PF₅OH)⁻ y un grupo ciano (-CN) de otro polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1, puede prepararse un electrolito de polímero en gel realizando la polimerización por calentamiento incluso si no se incluye un iniciador de polimerización independiente.

Dado que no sólo puede asegurarse una resistencia mecánica suficiente, sino que también puede formarse un electrolito de polímero en gel que tenga una adhesión mejorada entre un electrodo y un separador mediante la polimerización, puede lograrse un efecto de mejora de la estabilidad térmica de la batería secundaria incluso en un entorno de almacenamiento a alta temperatura, tal como una prueba de caja caliente, evitando que el separador se contraiga a una exposición a alta temperatura.

Además, con respecto a un electrolito de polímero en gel que incluye un iniciador de polimerización convencional, se genera una cantidad traza de gas N₂ a partir del iniciador de polimerización mientras que el iniciador de polimerización genera radicales y, en un caso en el que el gas así generado permanece en el electrolito de polímero en gel, dado que se provoca la formación de una película no uniforme, puede aumentarse la resistencia y puede producirse la precipitación de dendritas de litio. Además, dado que el iniciador de polimerización que permanece después de la generación de los radicales permanece en la matriz polimérica en el electrolito de polímero en gel después de la reacción, puede provocar un aumento en la resistencia.

Dado que no se incluye un iniciador de polimerización como componente de composición de electrolito termoendurecible en la presente invención, no sólo puede evitarse de manera eficaz una reacción de pregelificación de la composición, que se ha producido durante la preparación de un electrolito de polímero en gel convencional, sino también pueden mejorarse problemas, tales como la generación de gas N_2 y el aumento de la resistencia debido al iniciador de polimerización restante. Particularmente, en un caso en el que un electrolito de polímero en gel preparado a partir de la composición de electrolito termoendurecible de la presente invención se usa en una batería secundaria que incluye un electrodo positivo que contiene óxido de metal de transición rico en Ni, puesto que se forma una matriz polimérica en la que la adhesión entre el electrolito de polímero en gel y el electrodo positivo se mantiene fuertemente durante la exposición a alta temperatura, se evita una reacción secundaria directa del electrolito con un radical de O_2 u O generado por el colapso de una estructura de electrodo positivo durante la exposición a alta temperatura para reducir el poder calorífico y, por tanto, puede suprimirse la fuga térmica. Por tanto, la composición de electrolito termoendurecible de la presente invención y el electrolito de polímero en gel preparado a partir de la misma pueden mejorar adicionalmente la estabilidad a alta temperatura de la batería secundaria que incluye el electrodo positivo que contiene óxido de metal de transición rico en Ni.

Además, dado que el polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 de la presente invención contiene un grupo alquilo (R') como grupo terminal en una estructura, la solubilidad con respecto al disolvente orgánico puede mejorarse adicionalmente.

Además, dado que el polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 de la presente invención contiene un grupo $-OLi$ u $-OH$ como grupo terminal en la estructura, la reacción de polimerización de reticulación puede realizarse más fácilmente incluso sin un iniciador de polimerización en la batería. En un caso en el que el polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 contiene $-OLi$ como grupo terminal en la estructura, dado que puede mantenerse constantemente una concentración de iones de Li sobre la superficie del electrodo, puede resolverse en cierta medida un fenómeno de polarización de concentración generado durante la carga y descarga de alta velocidad de una batería secundaria usando un electrodo grueso.

En la fórmula 1, R , R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, R' es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y

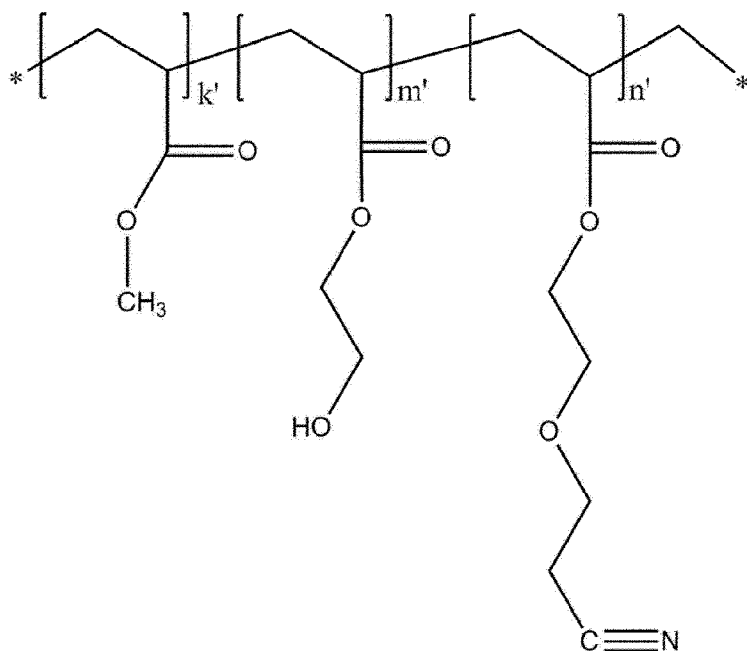
k , m y n son los números de unidades de repetición, en la que k puede ser un número entero de 10 a 12.000, m puede ser un número entero de 10 a 10.000 y n puede ser un número entero de 10 a 6.000.

Además, en la fórmula 1, R es un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene 2 ó 3 átomos de carbono, R' es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, R'' es H y k , m y n son los números de unidades de repetición, en la que k puede ser un número entero de 10 a 10.000, m puede ser un número entero de 10 a 10.000 y n puede ser un número entero de 10 a 6.000.

Específicamente, en la fórmula 1, R es un grupo alquileo no sustituido que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene 2 ó 3 átomos de carbono, R' es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, R'' es H y k , m y n son los números de unidades de repetición, en la que k puede ser un número entero de 100 a 10.000, m puede ser un número entero de 100 a 10.000 y n puede ser un número entero de 100 a 6.000.

Más específicamente, la unidad representada por la fórmula 1 puede incluir una unidad representada por la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



En la fórmula 1a,

k' , m' y n' son los números de unidades de repetición,

en la que k' es un número entero de 10 a 10.000,

m' es un número entero de 10 a 10.000 y

n' es un número entero de 10 a 6.000.

En la fórmula 1, la razón molar de la unidad de repetición n :(la unidad de repetición k + la unidad de repetición m) puede estar en un intervalo de 1:0,001 a 1:10, particularmente de 1:0,01 a 1:10, más particularmente de 1:0,05 a 1:10, por ejemplo, de 1:0,2 a 1:8.

Si, en la fórmula 1, la razón molar de la unidad de repetición $(k+m)$ con respecto a 1 mol de la unidad de repetición n es menor que 0,001, dado que no sólo se reduce la eficiencia de transferencia de iones de litio, sino que también se reduce la velocidad de reacción de reticulación para la gelificación, es difícil formar un electrolito de polímero en gel estable. Además, dado que se reduce la adhesión entre el electrodo y el separador, un efecto de mejora de la estabilidad frente a choques térmicos, mecánicos y eléctricos puede ser insignificante. Además, en la fórmula 1, si la razón molar de la unidad de repetición $(k+m)$ con respecto a 1 mol de la unidad de repetición n es mayor de 10, puede ser difícil controlar una velocidad de reacción de gelificación.

Además, la razón molar de la unidad de repetición k :la unidad de repetición m puede estar en un intervalo de 1:0,01 a 1:10, particularmente de 1:0,02 a 1:9 y más particularmente de 1:0,02 a 1:5.

En la fórmula 1, en un caso en el que la razón molar de la unidad de repetición m con respecto a 1 mol de la unidad de repetición k es menor de 0,01, la velocidad de reacción de reticulación para la gelificación puede reducirse. Además, en un caso en el que la razón molar de la unidad de repetición m con respecto a 1 mol de la unidad de repetición k es mayor de 10, puede ser difícil controlar la velocidad de reacción de gelificación.

Un peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 puede controlarse por el número de unidades de repetición y puede estar en un intervalo de 1.500.000 g/mol o menos, particularmente de 5.000 g/mol a 500.000 g/mol y más particularmente de 5.000 g/mol a 400.000 g/mol.

En un caso en el que el peso molecular promedio en peso del polímero u oligómero está dentro del intervalo anterior, la reacción de reticulación puede realizarse mediante calentamiento incluso sin un iniciador de polimerización a una temperatura de 60 °C o más y, simultáneamente, la capacidad de impregnación de la composición de electrolito termoendurecible puede mejorarse controlando la viscosidad de la composición de

electrolito termoendurecible. Particularmente, en un caso en el que el peso molecular promedio en peso del polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 está en un intervalo de 5.000 g/mol a 400.000 g/mol, puede mejorarse adicionalmente la humectación del electrodo y el separador por la disolución de electrolito.

El peso molecular promedio en peso del polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 puede medirse usando cromatografía de permeación en gel (GPC). Por ejemplo, se prepara una muestra que tiene una concentración predeterminada y después se estabiliza Alliance 4, un sistema de medición por GPC. Cuando el sistema se estabiliza, se inyectan una muestra patrón y la muestra en el sistema para obtener un cromatograma y entonces puede calcularse un peso molecular a partir de los resultados obtenidos usando un método analítico (sistema: Alliance 4, columna: columna PL mixta B de Agilent Technologies, eluyente: tetrahidrofurano (THF), velocidad de flujo: 0,1 ml/min, temperatura: 40 °C, inyección: 100 µl).

Además, la viscosidad (disolvente de disolución de electrolito, 20 %, 25 °C) del polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 puede estar en un intervalo de 4,0 cPs a 100 cPs, por ejemplo, de 4,0 cPs a 20 cPs.

En un caso en el que la viscosidad del polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 está dentro del intervalo anterior, las características de impregnación de la disolución de electrolito pueden asegurarse más fácilmente. En este caso, dado que es difícil asegurar la humectación de un electrodo de gran área y grueso cuando la viscosidad del polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 es de 100 cPs o más, es deseable que la viscosidad del polímero u oligómero sea de 100 cPs o menos para asegurar la capacidad de impregnación de la disolución de electrolito a lo largo de un determinado intervalo.

Después de disolver el polímero u oligómero que contenía la unidad representada por la fórmula 1 en el disolvente de disolución de electrolito usado a una concentración del 3 % en peso, la viscosidad se midió a 25 °C con un viscosímetro LV DV-II+ Pro (tipo cono-placa) de Brookfield y, durante la medición, el husillo fue S40, las rpm fueron de 15 y la cantidad de carga de la muestra fue de 1 ml.

El polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 puede incluirse en una cantidad de menos del 55 % en peso, particularmente del 0,1 % en peso al 50 % en peso y más particularmente del 0,2 % en peso al 30 % en peso, por ejemplo, del 0,2 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total de la composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio.

Si la cantidad del polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 es del 0,1 % en peso o más, particularmente, del 0,2 % en peso o más, dado que no solo puede mejorarse el efecto de formación de gel para asegurar una resistencia mecánica suficiente del electrolito de polímero en gel, sino que también se forma un electrolito de polímero en gel capaz de controlar eficazmente una reacción secundaria con un electrodo positivo, la seguridad puede mejorarse. Además, si la cantidad del polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 es menor del 55 % en peso, por ejemplo, del 50 % en peso o menos, pueden evitarse una reacción secundaria y un aumento en la resistencia debido a la cantidad excesiva del polímero u oligómero y pueden mejorarse las propiedades humectantes de la composición de electrolito termoendurecible. Si la cantidad del polímero u oligómero en la composición de electrolito termoendurecible es del 55 % en peso o más, la conductividad iónica se reduce debido a un aumento en la viscosidad y el rendimiento de funcionamiento de la batería se degrada mientras que la resistencia aumenta.

(5) Aditivos adicionales

Con el fin de evitar que una disolución de electrolito no acuoso se descomponga provocando el colapso de un electrodo negativo en un entorno de alta producción, o mejorar adicionalmente las características de descarga de alta velocidad a baja temperatura, la estabilidad a alta temperatura, la protección contra sobrecarga y un efecto de supresión de hinchamiento de batería a altas temperaturas, la composición de electrolito termoendurecible de la presente invención puede incluir además aditivos adicionales, si es necesario.

Los ejemplos del aditivo adicional pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de benceno, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano y un compuesto a base de sal de litio.

El compuesto a base de carbonato cíclico, por ejemplo, puede incluir carbonato de vinileno (VC) o carbonato de viniletileno.

El compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, por ejemplo, puede incluir carbonato de fluoroetileno (FEC).

El compuesto a base de sulfona, por ejemplo, puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que

consiste en 1,3-propanosultona (PS), 1,4-butanosultona, etanosultona, 1,3-propenosultona (PRS), 1,4-butenosultona y 1-metil-1,3-propenosultona.

El compuesto a base de sulfato, por ejemplo, puede incluir sulfato de etileno (Esa), sulfato de trimetileno (TMS) o sulfato de metiltrimetileno (MTMS).

El compuesto a base de fosfato, por ejemplo, puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluoro bis(oxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio, fosfito de trimetilsililo, fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo) y fosfito de tris(trifluoroetilo).

El compuesto a base de borato, por ejemplo, puede incluir tetrafenilborato y oxalildifluoroborato de litio.

El compuesto a base de nitrilo, por ejemplo, puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentano carbonitrilo, ciclohexano carbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetnitrilo, 2-fluorofenilacetnitrilo y 4-fluorofenilacetnitrilo.

El compuesto a base de benceno, por ejemplo, puede incluir fluorobenceno, el compuesto a base de amina puede incluir trietanolamina o etilendiamina y el compuesto a base de silano puede incluir tetravinilsilano.

El compuesto a base de sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en la disolución de electrolito no acuoso, en el que el compuesto a base de sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPO_2F_2 , LiODFB, LiBOB (bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)) y LiBF_4 .

En un caso en el que se incluye carbonato de vinileno, carbonato de vinil etileno o succinonitrilo, entre estos aditivos adicionales, puede formarse una interfaz de electrolito sólido (SEI) más robusta sobre una superficie del electrodo negativo durante un procedimiento de activación inicial de la batería secundaria.

En un caso en el que se incluye LiBF_4 , la estabilidad a alta temperatura de la batería secundaria puede mejorarse suprimiendo la generación de gas que puede generarse debido a la descomposición de la disolución de electrolito durante el almacenamiento a alta temperatura.

Los aditivos adicionales pueden usarse como una mezcla de dos o más de los mismos y pueden incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso, particularmente del 0,01 % en peso al 8 % en peso y preferiblemente del 0,05 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. Si la cantidad del aditivo adicional es menor del 0,01 % en peso, los efectos de mejorar la producción a baja temperatura, las características de almacenamiento a alta temperatura y las características de vida útil a alta temperatura de la batería son insignificantes y, si la cantidad del aditivo adicional es mayor del 10 % en peso, existe la posibilidad de que la reacción secundaria se produzca excesivamente durante la carga y descarga de la batería debido a la cantidad excesiva del aditivo. Particularmente, dado que los aditivos para formar una SEI pueden no descomponerse suficientemente a altas temperaturas cuando se añaden cantidades excesivas de los aditivos para formar una SEI, puede formarse un material sin reaccionar en la disolución de electrolito a temperatura ambiente, o los aditivos para formar una SEI pueden estar presentes en forma de precipitados. Por consiguiente, puede producirse una reacción secundaria en la que se degradan las características de vida útil o resistencia de la batería secundaria.

Electrolito de polímero en gel

Además, en la presente invención, puede proporcionarse un electrolito de polímero en gel para una batería secundaria de litio, que se forma mediante polimerización térmica de la composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio en una atmósfera inerte.

Específicamente, después de inyectar la composición de electrolito termoendurecible en la batería secundaria, el electrolito de polímero en gel puede prepararse curando la composición de electrolito termoendurecible mediante polimerización térmica.

Por ejemplo, el electrolito de polímero en gel puede formarse mediante polimerización *in situ* de la composición de electrolito termoendurecible en la batería secundaria.

Una reacción de polimerización *in situ* en la batería secundaria de litio puede realizarse usando procedimientos de envejecimiento a temperatura ambiente o a alta temperatura, haz de electrones (haz E) y rayos γ , 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 48 horas y la polimerización térmica puede realizarse en un intervalo de temperatura de 60 °C a 100 °C, por ejemplo, de 60 °C a 80 °C.

Batería secundaria de litio

Además, en la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrolito de polímero en gel de la presente invención.

La batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse mediante un método que incluye las etapas de: (a) alojar un conjunto de electrodos formado apilando secuencialmente un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo en una carcasa de batería; (b) inyectar la composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio de la presente invención en la carcasa de batería; y (c) realizar un tratamiento térmico en la composición de electrolito termoendurecible a de 60 °C a 100 °C para preparar un electrolito de polímero en gel.

En este caso, la realización del tratamiento térmico puede realizarse durante de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 48 horas, por ejemplo, de 1 hora a 24 horas y la temperatura de polimerización térmica puede estar más específicamente en un intervalo de 60 °C a 80 °C.

Además, el método puede incluir además una etapa de activación, antes o después del tratamiento térmico después de la inyección de la composición de electrolito para una batería secundaria de litio.

La activación es una etapa de formación de una SEI (interfaz de electrolito sólido) sobre la superficie del electrodo negativo mediante carga y descarga parcial, en la que puede realizarse mediante un método conocido en la técnica y, específicamente, por ejemplo, la carga y descarga pueden realizarse una vez o repetidas veces en un intervalo predeterminado de corriente constante o tensión constante. Específicamente, la carga y descarga pueden realizarse una vez en un intervalo de tensión de 2,5 V a 4,8 V. Además, la carga para la activación puede realizarse en un intervalo de estado de carga (SOC) del 30 % al 70 %.

El método puede incluir además el envejecimiento después de la activación.

El envejecimiento estabiliza la batería activada tal como se describió anteriormente permitiendo que la batería se deje reposar durante un periodo de tiempo predeterminado, en el que el envejecimiento puede realizarse a de 19 °C a 25 °C.

Los preparados mediante métodos típicos y usados en la preparación de la batería secundaria de litio pueden usarse todos sin limitación particular como electrodo positivo, electrodo negativo y separador que se usan en la batería secundaria de litio de la presente invención.

(1) Electrodo positivo

El electrodo positivo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo. La capa de mezcla de material de electrodo positivo puede prepararse recubriendo el colector de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente y luego secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto.

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, carbono cocido o aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares.

En cuanto a la mejora de las características de capacidad y estabilidad de la batería, el material activo de electrodo positivo puede incluir un óxido compuesto de litio-metal de transición en el que la cantidad de níquel, entre los metales de transición, es del 50 % en atm o más, por ejemplo, del 70 % en atm o más.

Como ejemplo representativo, el material activo de electrodo positivo puede incluir un óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso tal como $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ o $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$.

Además, el material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en el que el 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, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (donde $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-O}\text{Ni}_O\text{O}_4$ (donde $0 < O < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y1 < 1$), óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z1 < 2$), etc.), óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en aluminio (Al), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), tántalo (Ta), magnesio (Mg) y molibdeno (Mo) y $p2, q2, r3$ y $s2$ son fracciones atómicas de cada elemento independiente, en los que $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$ y $p2+q2+r3+s2=1$ etc.), o también puede usarse un compuesto que contiene un material de azufre capaz de cargarse y descargarse por transición de fase.

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99,5 % en peso, por ejemplo, del 85 % en peso al 95 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. En un caso en el que la cantidad del material activo de electrodo positivo es del 80 % en peso o menos, dado que la densidad de energía disminuye, la capacidad puede reducirse.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el material activo y el agente conductor y en la unión con el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Los ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un termonómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros y similares.

Cualquier agente conductor puede usarse como agente conductor sin limitación particular siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo metálico tal como polvo de fluorocarbono, 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; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

El agente conductor se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) y puede usarse en una cantidad tal que se obtenga la viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo, así como, de manera selectiva, el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que una concentración del contenido de sólidos en la suspensión que incluye el material activo de electrodo positivo, así como, de manera selectiva, el aglutinante y el agente conductor, esté en un intervalo del 10 % en peso al 70 % en peso, por ejemplo, del 20 % en peso al 60 % en peso.

(2) Electrodo negativo

Además, el electrodo negativo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo. La capa de mezcla de material de electrodo negativo puede formarse recubriendo el colector de electrodo negativo con una suspensión que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente y luego secando y laminando el colector de electrodo negativo recubierto.

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

Además, el material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metal de litio, metal de níquel, metal de cobre, metal SUS, un material de carbono capaz de intercalar/desintercalar iones de litio de manera reversible, metal o una aleación de litio y el metal, un óxido compuesto metálico, un material que puede doparse y no doparse con litio y un óxido de metal de transición.

Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar iones de litio de manera reversible, puede usarse sin limitación particular un material activo de electrodo negativo basado en carbono generalmente usado en una batería secundaria de iones de litio y, como ejemplo típico, puede usarse carbono cristalino, carbono amorfo o ambos de los mismos. Los ejemplos del carbono cristalino pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial irregular, plano, escamoso, esférico o fibroso y los ejemplos del carbono amorfo pueden ser carbono blando (carbono sinterizado a baja temperatura) o carbono duro, carburo de brea mesofásica y coques cocidos.

Como metal o aleación de litio y metal, puede usarse un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre (Cu), níquel (Ni), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), silicio (Si), antimonio (Sb), plomo (Pb), indio (In), zinc (Zn), bario (Ba), radio (Ra), germanio (Ge),

aluminio (Al) y estaño (Sn), o una aleación de litio y el metal.

Puede usarse como óxido compuesto metálico uno seleccionado del grupo que consiste en PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, Bi₂O₅, Li_xFe₂O₃ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO₂ ($0 \leq x \leq 1$) y Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z (Me: manganeso (Mn), Fe, Pb o Ge; Me': Al, boro (B), fósforo (P), Si, elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$).

El material, que puede estar dopado y no dopado con litio, puede incluir Si, SiO_x ($0 < x \leq 2$), una aleación Si-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de tierras raras y una combinación de los mismos y no es Si), Sn, SnO₂ y Sn-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de tierras raras y una combinación de los mismos y no es Sn) y también puede usarse una mezcla de SiO₂ y al menos uno de los mismos. El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, escandio (Sc), itrio (Y), Ti, circonio (Zr), hafnio (Hf), ruterfordio (Rf), V, niobio (Nb), Ta, dubidio (Db), Cr, Mo, tungsteno (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), Fe, Pb, rutenio (Ru), osmio (Os), hasio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), Cu, plata (Ag), oro (Au), Zn, cadmio (Cd), B, Al, galio (Ga), Sn, In, Ge, P, arsénico (As), Sb, bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po) y una combinación de los mismos.

El óxido de metal de transición puede incluir óxido compuesto de titanio (LTO) que contiene litio, óxido de vanadio y óxido de litio y vanadio.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basándose en un peso total de contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el agente conductor, el material activo y el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un termonómero 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, en el que el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Cualquier agente conductor puede usarse sin limitación particular siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo metálico tal como polvo de fluorocarbono, 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; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

El disolvente puede incluir agua o un disolvente orgánico, tal como NMP y alcohol, y puede usarse en una cantidad tal que se obtenga la viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo del electrodo negativo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que una concentración del contenido de sólidos que incluye el material activo de electrodo negativo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor, esté en un intervalo del 50 % en peso al 75 % en peso, por ejemplo, del 50 % en peso al 65 % en peso.

(3) Separador

Además, el separador desempeña un papel en el bloqueo de un cortocircuito interno entre ambos electrodos e la impregnación del electrolito, en el que, después de mezclar una resina polimérica, una carga y un disolvente para preparar una composición de separador, la composición de separador se recubre directamente sobre el electrodo y se seca para formar una película de separador o, después de que la composición de separador se cuele sobre un soporte y se seca, el separador puede prepararse laminando una película de separador despegada del soporte sobre el electrodo.

Una película polimérica porosa usada normalmente, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de 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 sola o en una laminación con la misma como separador. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), pero la presente invención no se limita a las mismas.

En este caso, el separador poroso puede tener generalmente un diámetro de poro de 0,01 μm a 50 μm y una porosidad del 5 % al 95 %. Además, el separador poroso puede tener generalmente un grosor de 5 μm a 300 μm .

- 5 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.

Ejemplos

10 Ejemplo 1.

(Preparación de la composición de electrolito termoendurecible)

- 15 Después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 94 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) en una razón en volumen de 15:85, de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una composición de electrolito termoendurecible añadiendo 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a (k: 30 mol, m: 1 mol, n: 69 mol, peso molecular promedio en peso (Mw): 51.000) y 1,0 g de carbonato de vinileno (VC) como aditivo.

20 (Preparación del conjunto de electrodos)

- 25 Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, un agente conductor (negro de carbono) y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno): PVDF) en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo (contenido de sólidos del 48 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 100 μm de grosor (película delgada de aluminio (Al)) con la suspensión de material activo de electrodo positivo y se secó, y luego se comprimió con rodillo el colector de electrodo positivo recubierto para preparar un electrodo positivo.

- 30 Se añadieron un material activo de electrodo negativo (polvo de carbono), un aglutinante (PVDF) y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 96:3:1 a NMP, como disolvente, para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo (contenido de sólidos: 70 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo negativo de 90 μm de grosor (película delgada de cobre (Cu)) con la suspensión de material activo de electrodo negativo y se secó, luego se comprimió con rodillo el colector de electrodo negativo recubierto para preparar un electrodo negativo.

- 35 Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, el electrodo negativo y un separador formado por tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP).

(Preparación de la batería secundaria)

- 40 Después de que se preparó un conjunto de electrodos mediante un método convencional de apilar secuencialmente el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados mediante los métodos descritos anteriormente con una película de polietileno porosa, se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, se inyectó en la misma la composición de electrolito termoendurecible preparada anteriormente y se realizó un tratamiento térmico a 60 °C durante 1 hora para preparar una batería secundaria de litio que incluía un electrolito de polímero en gel.

Ejemplo 2.

- 50 Se preparó una batería secundaria de litio que incluía un electrolito de polímero en gel de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 94 g de un disolvente orgánico no acuoso de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una composición de electrolito termoendurecible añadiendo 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a (k: 30 mol, m: 15 mol, n: 55 mol, peso molecular promedio en peso (Mw): 45.000) y 1,0 g de carbonato de vinileno (VC) como aditivo.

Ejemplo 3.

- 60 Se preparó una batería secundaria de litio que incluía un electrolito de polímero en gel de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 94 g de un disolvente orgánico no acuoso de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una composición de electrolito termoendurecible añadiendo 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a (k: 10 mol, m: 10 mol, n: 80 mol, peso molecular promedio en peso (Mw): 62.000) y 1,0 g de carbonato de vinileno (VC) como aditivo.

65

Ejemplo 4.

Se preparó una batería secundaria de litio que incluía un electrolito de polímero en gel de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 98,8 g de un disolvente orgánico no acuoso de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una composición de electrolito termoendurecible añadiendo 0,2 g del compuesto representado por la fórmula 1a (k: 30 mol, m: 5 mol, n: 65 mol, peso molecular promedio en peso (M_w): 51.000) y 1 g de carbonato de vinileno (VC) como aditivo.

Ejemplo 5.

Se preparó una batería secundaria de litio que incluía un electrolito de polímero en gel de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 98,8 g de un disolvente orgánico no acuoso de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una composición de electrolito termoendurecible añadiendo 0,2 g del compuesto representado por la fórmula 1a (k: 30 mol, m: 55 mol, n: 15 mol, peso molecular promedio en peso (M_w): 45.000) y 1 g de carbonato de vinileno (VC) como aditivo.

Ejemplo 6.

Se preparó una batería secundaria de litio que incluía un electrolito de polímero en gel de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 98,8 g de un disolvente orgánico no acuoso de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una composición de electrolito termoendurecible añadiendo 0,2 g del compuesto representado por la fórmula 1a (k: 10 mol, m: 10 mol, n: 80 mol, peso molecular promedio en peso (M_w): 62.000) y 1,0 g de carbonato de vinileno (VC) como aditivo.

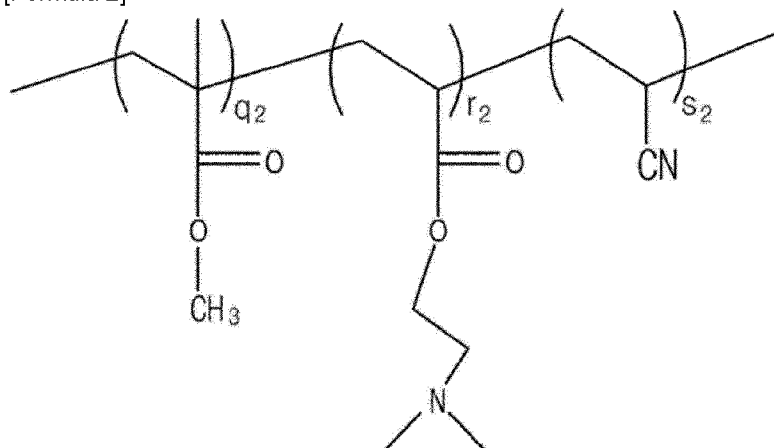
Ejemplo 7.

Se preparó una batería secundaria de litio que incluía un electrolito de polímero en gel de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 94 g de un disolvente orgánico no acuoso de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una composición de electrolito termoendurecible añadiendo 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a (k: 40 mol, m: 52 mol, n: 8 mol, peso molecular promedio en peso (M_w): 44.000) y 1,0 g de carbonato de vinileno (VC) como aditivo.

Ejemplo comparativo 1.

Se preparó una batería secundaria de litio que incluía un electrolito de polímero en gel de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 94 g de un disolvente orgánico no acuoso de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una composición de electrolito termoendurecible añadiendo 5,0 g de un compuesto representado por la siguiente fórmula 2 ($q_2 = 10$, $r_2 = 25$, $s_2 = 65$, peso molecular promedio en peso (M_w): 55.000) y 1,0 g de carbonato de vinileno (VC) como aditivo.

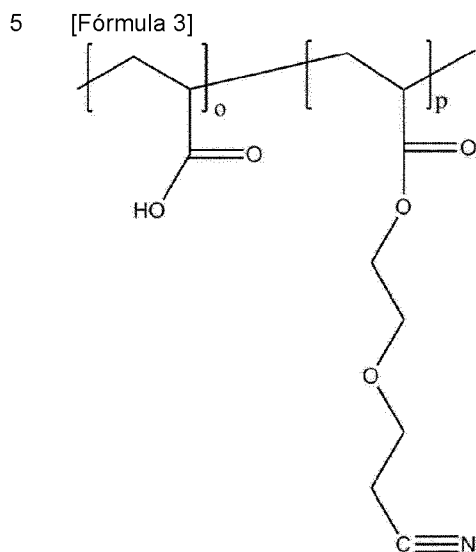
[Fórmula 2]



Ejemplo comparativo 2.

Se preparó una batería secundaria de litio que incluía un electrolito de polímero en gel de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 94 g de un disolvente orgánico no acuoso de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una

composición de electrolito termoendurecible añadiendo 5,0 g de un compuesto representado por la siguiente fórmula 3 ($o = 35$, $p = 65$, peso molecular promedio en peso (Mw): 49.000) y 1,0 g de carbonato de vinileno (VC) como aditivo.



Ejemplo comparativo 3.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 99 g de un disolvente orgánico no acuoso de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 1,0 g de carbonato de vinileno (VC) como aditivo.

(Preparación del conjunto de electrodos)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$; NCM), un agente conductor (negro de carbono) y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno): PVDF) en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo (contenido de sólidos del 48 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 100 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de material activo de electrodo positivo y se secó, y luego se comprimió con rodillo el colector de electrodo positivo recubierto para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (polvo de carbono), un aglutinante (PVDF) y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 96:3:1 a NMP, como disolvente, para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo (contenido de sólidos: 70 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo negativo de 90 μm de grosor (película delgada de Cu) con la suspensión de material activo de electrodo negativo y se secó, y luego se comprimió con rodillo el colector de electrodo negativo recubierto para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, el electrodo negativo y un separador formado por tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP).

(Preparación de la batería secundaria)

Después de que se preparó un conjunto de electrodos mediante un método convencional de apilar secuencialmente el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados mediante los métodos descritos anteriormente con una película de polietileno porosa, se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa y se inyectó en la misma la disolución de electrolito no acuoso preparada anteriormente para preparar una batería secundaria de litio.

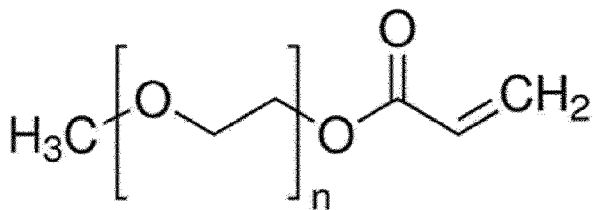
Ejemplo comparativo 4.

(Preparación de la composición de electrolito)

Se preparó una batería secundaria de litio que incluía un electrolito de polímero en gel de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, después de que se disolvieran LiPF_6 y LiFSi ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) en 94,95 g de un disolvente orgánico no acuoso de manera que la concentración de cada uno de LiPF_6 y LiFSi fuera de 1,0 M, se preparó una

composición para un electrolito de polímero en gel añadiendo 5 g de un oligómero representado por la siguiente fórmula 4 (peso molecular promedio en peso: 4.000) y 0,05 g de un iniciador de polimerización (AIBN).

[Fórmula 4]



5

[Tabla 1]

	Disolvente orgánico		Sal de litio			Polímero							Aditivo adicional (g)
	Tipo	Cantidad añadida (g)	Primera sal de litio	Segunda sal de litio	Concentración total	Fórmula	Unidad de repetición kmol	Unidad de repetición mmol	Unidad de repetición nmol	Razón molar de n:(k+m)	Peso molecular promedio en peso (Mw)	Cantidad añadida (g)	
Ejemplo 1	EC; DMC = 15:85	94	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	1a	30	1	69	1:0,45	51.000	5	1
Ejemplo 2	EC; DMC = 15:85	94	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	1a	30	15	55	1:0,82	45.000	5	1
Ejemplo 3	EC; DMC = 15:85	94	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	1a	10	10	80	1:0,25	62.000	5	1
Ejemplo 4	EC; DMC = 15:85	98,8	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	1a	30	5	65	1:0,54	51.000	0,2	1
Ejemplo 5	EC; DMC = 15:85	98,8	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	1a	30	55	15	1:5,7	45.000	0,2	1
Ejemplo 6	EC; DMC = 15:85	98,8	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	1a	10	10	80	1:0,25	62.000	0,2	1
Ejemplo 7	EC; DMC = 15:85	94	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	1a	40	32	8	1:11,5	44.000	5	1
Ejemplo comparativo 1	EC; DMC = 15:85	94	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	2	-	-	-	-	55.000	5	1
Ejemplo comparativo 2	EC; DMC = 15:85	94	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	3	-	-	-	-	49.000	5	1
Ejemplo comparativo 3	EC; DMC = 15:85	99	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	-	-	-	-	-	-	-	1
Ejemplo comparativo 4	EC; DMC = 15:85	94,95	LIPF ₆	LIFS ₁	2,0 M	4	-	-	-	-	4.000	5	-

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1. Medición de la presencia de pregelificación a temperatura ambiente

Se colocaron respectivamente las composiciones de electrolito termoendurecible preparadas en los ejemplos 1 a 7 y la composición de electrolito del ejemplo comparativo 4 en viales en una caja de guantes que tenía una temperatura interna de 25 °C, se llenó el interior de cada vial con gas argón (Ar), luego se observó la presencia de pregelificación a temperatura ambiente para las composiciones de electrolito mientras cada vial se dejó reposar a temperatura ambiente (25 °C±5 °C) durante aproximadamente 5 días y los resultados de las mismas se presentan en la tabla 2 a continuación.

Posteriormente, después de someter los viales a una reacción de polimerización térmica a 65 °C durante 5 horas, se observó visualmente reactividad de polimerización (si se formó o no un gel) y los resultados de la misma se presentan en la tabla 2 a continuación.

Puede determinarse la presencia de pregelificación a temperatura ambiente midiendo un grado de gelificación de las composiciones de electrolito. Es decir, si avanza la gelificación de la composición de electrolito, la viscosidad de la composición de electrolito aumenta y la transparencia disminuye. Por tanto, la medición del grado de gelificación puede realizarse midiendo la viscosidad de la composición de electrolito y observando la transparencia. La medición de la viscosidad puede realizarse usando un dispositivo de medición de viscosidad común y la transparencia puede medirse por observación visual. En este caso, el grado de gelificación se evalúa con dos categorías, "sin gelificación" o "gelificación", en las que la "sin gelificación" indica un caso en el que no hay ningún cambio en la viscosidad más allá del intervalo de error de las mediciones de viscosidad y no se observa ningún cambio en la transparencia, y la "gelificación" indica un caso en el que hay un cambio en la viscosidad más allá del intervalo de error de las mediciones de viscosidad, o se observa un cambio en la transparencia.

[Tabla 2]

	Después de dejar reposar durante 5 días a 25 ± 5 °C (antes de la reacción de polimerización)			Después de la reacción de polimerización térmica a 60 °C
	1 día	3 días	5 días	
Ejemplo 1	×	×	×	○
Ejemplo 2	×	×	×	○
Ejemplo 3	×	×	×	○
Ejemplo 4	×	×	×	○
Ejemplo 5	×	×	×	○
Ejemplo 6	×	×	×	○
Ejemplo 7	×	×	×	▲
Ejemplo comparativo 4	×	▲	○	○

○: formación completa de gel (gelificación)

▲: gelificación moderada, un estado en el que se mezclan un líquido y un gel

×: no se forma un gel (sin gelificación)

Con referencia a la tabla 2, con respecto a las composiciones de electrolito termoendurecible de los ejemplos 1 a 6 de la presente invención, puede confirmarse que no avanzó la gelificación cuando las composiciones de electrolito termoendurecible se dejaron reposar a temperatura ambiente, pero se produjo la gelificación después de la reacción de polimerización. En cambio, puede entenderse que se produjo la pregelificación de la composición para un electrolito de polímero en gel del ejemplo comparativo 4 que incluye el iniciador de polimerización cuando se dejó reposar a temperatura ambiente antes de la reacción de curado (calentamiento).

A partir de estos resultados, puede entenderse que no se produjo la pregelificación de la composición de electrolito termoendurecible de la presente invención durante los procedimientos de inyección y humectación, pero se produjo la polimerización de reticulación durante el calentamiento para la preparación del electrolito de polímero en gel. Por tanto, dado que la pregelificación no avanzó a temperatura ambiente cuando se usaba la composición de electrolito termoendurecible de la presente invención, puede mejorarse la humectabilidad.

En un caso en el que la razón molar de (la unidad de repetición k + la unidad de repetición m) con respecto a 1 mol de la unidad de repetición n en el polímero que contenía la unidad representada por la fórmula 1 fuese mayor de 10, se confirmó que no avanzó la pregelificación a temperatura ambiente pero, dado que fue difícil controlar la velocidad

de reacción de gelificación, una porción de la composición de electrolito termoendurecible no se gelificó incluso después del procedimiento de calentamiento.

Ejemplo experimental 2. Evaluación de la estabilidad electroquímica

Se midieron las estabilidades electroquímicas (frente a oxidación) de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6 y la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 3 usando voltamperometría de barrido lineal (LSV). Se realizó la medición usando un potenciostato (EG&G, modelo 270A) en un sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo: disco de platino, contraelectrodo: platino, electrodo de referencia: metal de litio) y la temperatura de medición fue de 60 °C. Los resultados de los mismos se presentan en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Estabilidad frente a oxidación (V)
Ejemplo 1	5,1
Ejemplo 2	5,0
Ejemplo 3	5,4
Ejemplo 4	4,8
Ejemplo 5	4,8
Ejemplo 6	4,9
Ejemplo comparativo 3	4,6

Con referencia a la tabla 3, las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 6 que usan el polímero u oligómero que tiene el grupo funcional polimerizable térmicamente de la presente invención tenían una tensión de iniciación de oxidación de aproximadamente 4,8 V o más, pero puede entenderse que la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 3 que incluye la disolución de electrolito no acuoso tenía una tensión de iniciación de oxidación de aproximadamente 4,6 V que era menor que la de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6. A partir de estos resultados, puede confirmarse que las estabilidades frente a oxidación de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 6 de la presente invención mejoraron en comparación con las de la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 3.

Ejemplo experimental 3. Evaluación de la estabilidad del electrodo

Se cargó completamente cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 3 a una tensión de 4,25 V hasta un estado de carga (SOC) del 100 % (29,3 mAh). Después de eso, a 25 °C, se aumentó la temperatura hasta 120 °C a una velocidad de calentamiento de 0,7 °C/min y luego se almacenó cada batería secundaria mientras la temperatura se mantenía a aproximadamente 100 °C durante aproximadamente 100 minutos. Después de eso, se aumentó de nuevo la temperatura hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 0,7 °C/min y luego se almacenó cada batería secundaria mientras la temperatura se mantenía a aproximadamente 150 °C durante aproximadamente 100 minutos. Luego, se midió el poder calorífico en la batería secundaria de litio usando un calorímetro de módulo múltiple (MMC, NETZSCH, MMC 274). Se calculó un poder calorífico (%) con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 que incluía la disolución de electrolito no acuoso usando la siguiente ecuación 1 y los resultados de la misma se presentan en la tabla 4 a continuación.

[Ecuación 1]

Poder calorífico (%) = (poder calorífico de la batería secundaria después de almacenamiento a 150 °C durante 100 minutos / poder calorífico de la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 después de almacenamiento a 150 °C durante 100 minutos) x 100

[Tabla 4]

	Poder calorífico (%)
Ejemplo 1	55
Ejemplo 2	72
Ejemplo 3	64
Ejemplo 4	80
Ejemplo 5	85

Ejemplo 6	79
Ejemplo comparativo 1	105
Ejemplo comparativo 2	92
Ejemplo comparativo 3	100

Con referencia a la tabla 4, los poderes caloríficos de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 6, que incluyeron el electrolito de polímero en gel preparado usando la composición de electrolito termoendurecible de la presente invención, en relación con el poder calorífico de la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 fueron bajos a aproximadamente el 85 % o menos, pero el poder calorífico de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1, que incluyó el electrolito de polímero en gel preparado usando la composición de electrolito termoendurecible que contenía el polímero representado por la fórmula 2, fue del 105 % y el poder calorífico de la batería secundaria del ejemplo comparativo 2, que incluyó el electrolito de polímero en gel preparado usando la composición de electrolito termoendurecible que contenía el polímero representado por la fórmula 3, fue del 92 %, en las que puede entenderse que estos poderes caloríficos fueron mayores que los de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 6.

Ejemplo experimental 4. Evaluación de la capacidad de descarga a 0,5 C

Después de que se cargara completamente cada una de las baterías secundarias de litio preparadas mediante los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 y 2 (SOC 100 %) a una velocidad de 0,1 C hasta 4,2 V a temperatura ambiente (25 °C) en una condición de corriente constante/tensión constante y se descargara a una velocidad de 0,5 C hasta 2,5 V en una condición de corriente constante, se midió la capacidad de descarga inicial a 0,5 C usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE Solution). Los resultados de los mismos se presentan en la tabla 5 a continuación.

[Tabla 5]

	Capacidad de descarga inicial (mAh/g)
Ejemplo 1	99
Ejemplo 2	97,5
Ejemplo 3	98,5
Ejemplo 4	100
Ejemplo 5	100
Ejemplo 6	100
Ejemplo comparativo 1	75
Ejemplo comparativo 2	92

Con referencia a la tabla 5, las capacidades de descarga iniciales (0,5 C) de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 6, que incluyeron el electrolito de polímero en gel preparado usando la composición de electrolito termoendurecible de la presente invención, fueron de aproximadamente 97,5 mAh/g o más, pero las capacidades de descarga iniciales (0,5 C) de las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 1 y 2, que incluyeron el electrolito de polímero en gel preparado usando la composición de electrolito termoendurecible que contenía uno de los polímeros representados por la fórmula 2 o 3, fueron de 75 mAh/g y 92 mAh/g, respectivamente, en las que puede entenderse que sus capacidades de descarga iniciales se degradaron en comparación con las de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 6.

REIVINDICACIONES

1. Composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio, que comprende:

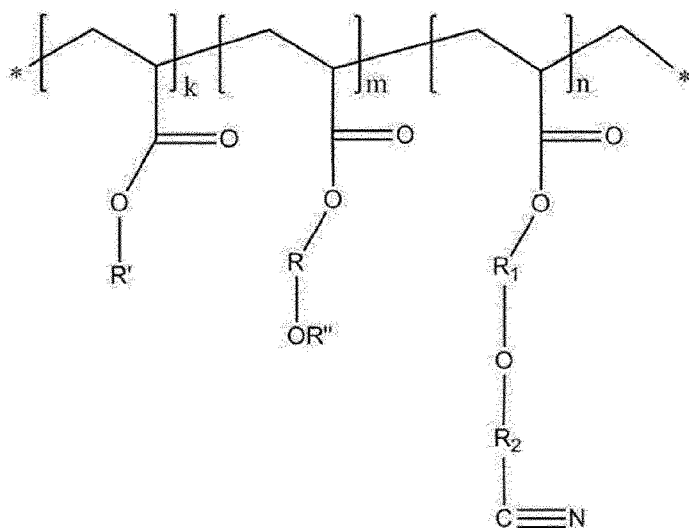
LiPF₆ como primera sal de litio,

una segunda sal de litio que no incluye LiPF₆,

un disolvente orgánico no acuoso y

un polímero u oligómero que contiene una unidad representada por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



en la que, en la fórmula 1,

R, R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R' es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

R'' es hidrógeno (H) o litio (Li) y

k, m y n son los números de unidades de repetición,

en la que k es un número entero de 1 a 15.000,

m es un número entero de 10 a 12.000 y

n es un número entero de 10 a 8.500.

2. Composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la primera sal de litio y la segunda sal de litio se incluyen en una razón molar de 1:0,01 a 1:50.

3. Composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1,

R, R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, R' es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y

k, m y n son los números de unidades de repetición, en la que k es un número entero de 10 a 12.000, m es un número entero de 10 a 10.000 y n es un número entero de 10 a 6.000.

4. Composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1,

R es un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido con 2 o 3 átomos de carbono,

5 R' es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

R'' es H y

10 k, m y n son los números de unidades de repetición, en la que k es un número entero de 10 a 10.000, m es un número entero de 10 a 10.000 y n es un número entero de 10 a 6.000.

5. Composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en el polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1,

15 la razón molar de la unidad de repetición n:(la unidad de repetición k + la unidad de repetición m) está en un intervalo de 1:0,001 a 1:10.

6. Composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio según la reivindicación 5, en la que, en la fórmula 1, la razón molar de la unidad de repetición n:(la unidad de repetición k + la unidad de repetición m) está en un intervalo de 1:0,01 a 1:10.

7. Composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que una razón molar de la unidad de repetición k:la unidad de repetición m está en un intervalo de 1:0,01 a 1:10.

25 8. Composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el polímero u oligómero que contiene la unidad representada por la fórmula 1 se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 50 % en peso basándose en el peso total de la composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio.

30 9. Electrolito de polímero en gel para una batería secundaria de litio preparado mediante una polimerización térmica de la composición de electrolito termoendurecible para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.

35 10. Batería secundaria de litio que comprende el electrolito de polímero en gel según la reivindicación 9.