

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 095**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/0565** (2010.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2019 PCT/KR2019/008106**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2020 WO20022665**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2019 E 19840098 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2025 EP 3764450**

54 Título: **Electrolito de polímero y método de fabricación para el mismo**

30 Prioridad:

**25.07.2018 KR 20180086460**

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

**18.06.2025**

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)  
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu  
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, JEHOON;  
KIM, LUCIA;  
HAN, DONG HYEOP;  
CHAE, JONGHYUN y  
CHANG, WANSOO**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 3 028 095 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Electrolito de polímero y método de fabricación para el mismo

5 **[Campo técnico]**

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0086460, presentada el 25 de julio de 2018.

10 La presente invención se refiere a un electrolito de polímero excelente en cuanto a la movilidad y conductividad iónica y a un método para fabricar el mismo.

**[Antecedentes de la técnica]**

15 Para dispositivos electrónicos portátiles actuales, habitualmente se usa una batería secundaria de iones de litio con alta densidad de energía. El electrolito líquido, que se usa principalmente en este caso, tiene problemas tales como el riesgo de fugas y explosión. Con el fin de protegerlos, se requiere un dispositivo de circuito de seguridad, y el peso de la batería se aumenta inevitablemente al sellarse con una lata de funda de metal para prevenir las fugas. Además, dado que el grosor de la batería se vuelve grueso, existe una limitación en el diseño de la batería. A  
20 medida que los dispositivos electrónicos se vuelven más delgados y flexibles en el futuro, la batería secundaria de iones de litio, que actualmente usa líquido como electrolito, no puede cumplir todos los requisitos tales como miniaturización, peso ligero, y flexibilidad.

Por otro lado, una batería de polímero de litio tiene una alta tensión promedio y alta densidad de energía. Adicionalmente, además de las propiedades de una batería secundaria de iones de litio sin efecto de memoria, la  
25 batería de polímero de litio puede prevenir fugas del electrolito al exterior de la batería, mejorando de ese modo la estabilidad de la batería. Además, en el caso de la batería de polímero de litio, dado que el electrodo y el separador están integrados, se reduce la resistencia de superficie, resultando de ese modo ventajoso para una carga y descarga de alta eficiencia con una resistencia interna relativamente baja. Además, la película de electrolito puede  
30 volverse más delgada para producir dispositivos y baterías flexibles de cualquier forma, y, dado que no se usa la lata de funda de metal, el grosor de la batería puede ser más delgado. Por tanto, se espera que las baterías para dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, y cámaras digitales, para los que está creciendo la demanda por parte de los consumidores de estabilidad, miniaturización, y alta capacidad, se sustituyan en gran medida por baterías de polímero de litio a partir de las baterías de iones de litio existentes. Además, se espera que la batería de polímero de litio se aplique a una batería secundaria de litio de alta capacidad para un vehículo eléctrico híbrido y similares, y por tanto está ganando popularidad como batería de nueva  
35 generación.

La diferencia más importante de la batería de polímero de litio en comparación con la batería secundaria de iones de litio que usa el electrolito líquido es que el separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo está realizado de un polímero, y este separador de polímero también puede actuar como electrolito. En la batería de polímero de litio, la conducción iónica se logra mediante transferencia de iones internos de un electrolito de polímero estable como en una fase sólida.

45 El electrolito de polímero usado en la batería de polímero de litio está estudiándose aproximadamente en dos partes, un electrolito de polímero sólido intrínseco y un electrolito de polímero de tipo gel, en el que, en el caso del electrolito de polímero sólido intrínseco, iones de sales disociadas añadiendo sales electrolíticas al polímero que contiene heteroátomos tales como O, N, y S, se mueven mediante movimiento segmentado del polímero, y en el que, en el caso del electrolito de polímero de tipo gel, la conductividad iónica se obtiene impregnando un electrolito líquido en la película de polímero e inmovilizándolo con sales electrolíticas.

Entre ellos, en el caso del electrolito de polímero de tipo gel, todavía existe una dificultad en garantizar la estabilidad de la batería debido a la aparición de fugas del electrolito líquido existente en el momento de uso, y también existe un problema de la dificultad en el procedimiento para fabricar la batería. El electrolito de polímero sólido intrínseco se ha estudiado continuamente desde el descubrimiento por P. V. Wright en 1975 de que los iones de sodio se transportan en poli(óxido de etileno) (PEO). El electrolito de polímero sólido intrínseco tiene una alta estabilidad química y electroquímica y tiene la ventaja de que puede usarse un electrodo de metal de litio de alta capacidad, pero tiene un problema de una conductividad iónica muy baja a temperatura ambiente.

60 Se ha encontrado que la conductividad iónica en el electrolito de polímero sólido intrínseco está estrechamente relacionada con el grado de movimiento local de la cadena de polímero, y, por tanto, se han estudiado varios métodos para reducir la alta cristalinidad del electrolito de polímero basado en PEO de modo que los iones disociados se mueven libremente.

65 Como uno de los métodos, se han llevado a cabo estudios para injertar un PEO de bajo peso molecular como cadena lateral en una cadena principal de polímero flexible que tiene un valor de Tg muy bajo. Se sintetizó un

electrolito de polímero de siloxano que tiene diversas longitudes de PEO como ramificaciones a ambos lados, y, cuando el polímero de siloxano tiene seis cadenas de repetición de PEO, lo cual no muestra cristalinidad, mostró una alta conductividad iónica de  $4,5 \times 10^{-4}$  S/cm a temperatura ambiente.

5 Con el fin de superar y mejorar los problemas del electrolito convencional, se han llevado a cabo diversos estudios en cuanto al material y la forma del electrolito.

La patente coreana n.º 1232607 se refiere a una membrana de electrolito de polímero para una batería secundaria de litio que comprende un copolímero híbrido orgánico-inorgánico, en la que el copolímero híbrido orgánico-inorgánico puede polimerizarse mediante polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) para formar una membrana de electrolito de polímero.

Además, la publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2017-0083387 se refiere a un electrolito que comprende un copolímero de bloque, en el que el copolímero de bloque también puede obtenerse mediante reacción de RAFT.

El copolímero de bloque se obtiene mediante una reacción de polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) y divulga el uso de un monómero, un agente de transferencia de cadena, un líquido iónico, una sal de litio, y un iniciador como materias primas.

Tal como se describió anteriormente, en los últimos años se han realizado intentos por mejorar las propiedades físicas de una membrana de electrolito de polímero usando una polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT). Sin embargo, todavía queda por mejorar la baja conductividad iónica y la movilidad de la propia membrana de electrolito, que son problemas de la membrana de electrolito de polímero.

#### 25 **[Documento de la técnica anterior]**

(Documento de patente 1) patente coreana n.º 1232607.

30 (Documento de patente 2) publicación de patente coreana n.º 2017-0083387.

#### **[Divulgación]**

#### 35 **[Problema técnico]**

Como resultado de diversos estudios para resolver los problemas anteriores, los inventores de la presente invención han fabricado una membrana de electrolito de polímero usando una polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) en la que la membrana de electrolito de polímero se fabrica usando juntos un agente de RAFT que contiene un grupo funcional estireno con doble enlace C=C y un líquido iónico de solvato. La membrana de electrolito de polímero así fabricada tiene una excelente conductividad iónica y una excelente movilidad de la propia membrana de electrolito, y, por tanto, se encontró que era ventajosa para mejorar el rendimiento de la batería.

Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una membrana de electrolito de polímero según la reivindicación 1 que tenga una excelente movilidad y conductividad iónica.

Además, todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método de fabricación de la membrana de electrolito de polímero tal como se describió anteriormente.

#### 50 **[Solución técnica]**

Con el fin de lograr los objetivos anteriores, la presente invención proporciona un electrolito de polímero que comprende un polímero que comprende un monómero que contiene unidades de repetición de óxido de etileno (EO); un agente de polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (agente de RAFT) que comprende grupos estireno en extremos respectivos del mismo; y un líquido iónico de solvato (SIL) que contiene (a) una sal de litio y (b) un material basado en glima o un material basado en amida.

El electrolito de polímero contiene del 40 % en peso al 60 % en peso del polímero; del 3 % en peso al 10 % en peso del agente de RAFT; y del 30 % en peso al 50 % en peso del SIL.

El monómero que contiene las unidades de repetición de óxido de etileno puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acrilato de metil éter de polietilenglicol (PEGMEA) y metacrilato de metil éter de polietilenglicol (PEGMEMEA).

El agente de RAFT puede comprender un grupo funcional estireno que tiene dobles enlaces C=C en extremos respectivos del mismo.

El agente de RAFT puede estar reticulado con el polímero.

5 En el líquido iónico de solvato, la razón molar de la sal de litio y el material basado en glima puede ser de 1: 0,1 a 3, y la razón molar de la sal de litio y el material basado en amida puede ser de 1: 1 a 6.

El material basado en glima puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monoglima, diglima, triglima, y tetraglima.

10 La sal de litio puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiSCN, LiN(CN)<sub>2</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

15 El líquido iónico de solvato puede estar impregnado dentro de la cadena del polímero o contenido en una forma hinchada dentro de la cadena del polímero.

El electrolito de polímero puede ser una membrana de electrolito de polímero en forma de red.

20 La presente invención también proporciona un método para fabricar un electrolito de polímero que comprende las etapas de (S1) mezclar un monómero que contiene unidades de repetición de óxido de etileno, un agente de RAFT que comprende grupos estireno en extremos respectivos del mismo, un líquido iónico de solvato (SIL) que contiene una sal de litio y un material basado en glima o un material basado en amida, y un iniciador; (S2) retirar oxígeno a partir de la disolución mezclada obtenida en la etapa (S1) anterior; y (S3) aplicar la disolución mezclada, de la que se ha retirado oxígeno en la etapa (S2) anterior, al sustrato y curarlo.

25 En la etapa (S1) anterior, pueden mezclarse del 40 al 60 % en peso del monómero que contiene unidades de repetición de óxido de etileno; del 3 al 10 % en peso del agente de RAFT que comprende grupos estireno en extremos respectivos del mismo; del 30 al 50 % en peso del líquido iónico de solvato (SIL) que contiene la sal de litio y el material basado en glima; y del 0,1 al 1 % en peso del iniciador.

30 En la etapa (S3) anterior, el curado puede ser curado térmico o fotocurado.

La presente invención también proporciona una batería secundaria de litio que comprende el electrolito de polímero.

### 35 [Efectos ventajosos]

El electrolito de polímero según la presente invención puede fabricarse en forma de una membrana de polímero que tiene una forma de red que tiene un grado de reticulación bajo y homogéneo mediante polimerización de RAFT usando un agente de RAFT, y, por tanto, puede mejorar el fenómeno de la reducción de la movilidad de la cadena de polímero y puede resolver el problema de la aparición de fugas en el ensamblaje de la batería usando el electrolito de polímero convencional.

45 Además, en la fabricación del electrolito de polímero, un agente de RAFT, en el que se introduce un grupo funcional estireno con doble enlace C=C en ambos extremos, puede desempeñar un papel como agente de reticulación y como agente de transferencia de cadena al mismo tiempo.

Además, en la fabricación del electrolito de polímero, puede mejorarse la conductividad iónica usando el líquido iónico de solvato.

### 50 [Descripción de los dibujos]

La figura 1 es un diagrama esquemático de líquido iónico de solvato según una realización de la presente invención.

55 La figura 2 es un espectro de <sup>1</sup>H-RMN del agente de polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (agente de RAFT) sintetizado en el ejemplo de preparación 1 de la presente invención.

60 La figura 3a es un gráfico de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el líquido iónico de solvato (SIL) sintetizado en el ejemplo de preparación 2 de la presente invención, y la figura 3b es una fotografía que muestra el resultado de la prueba de ignición en el líquido iónico de solvato sintetizado en el ejemplo de preparación 2 de la presente invención.

La figura 4 es una fotografía que muestra un resultado de comprobar visualmente la forma de los electrolitos de polímero fabricados en los ejemplos 1 y 3 de la presente invención y los ejemplos comparativos 1 y 2.

65 La figura 5 es un gráfico que muestra los resultados de medición de la estabilidad de tensión del electrolito de polímero fabricado en el ejemplo 3 de la presente invención.

**[Mejor modo]**

5 A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención en detalle con el fin de facilitar una comprensión de la presente invención.

10 No debe interpretarse que los términos y palabras usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones estén limitados a términos habituales o de diccionario, y deben interpretarse en un sentido y concepto compatibles con la idea técnica de la presente invención, basándose en el principio de que el inventor puede definir de manera apropiada el concepto de un término para describir su invención de la mejor manera.

## Electrolito de polímero

15 La presente invención se refiere a un electrolito de polímero preparado mediante una polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), que tiene una forma de red con un grado de reticulación bajo y homogéneo y tiene una alta conductividad iónica.

20 El electrolito de polímero de la presente invención comprende un polímero que comprende un monómero que contiene unidades de repetición de óxido de etileno; un agente de polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (agente de RAFT) en el que se introduce un grupo estireno en ambos extremos; y un líquido iónico de solvato (SIL) que contiene una sal de litio y un material basado en glima o un material basado en amida.

25 Específicamente, el electrolito de polímero puede comprender el SIL y un copolímero al azar que comprende las unidades de repetición que tienen óxido de etileno y estireno.

30 El polímero que comprende un monómero que contiene unidades de repetición de óxido de etileno está contenido en una cantidad del 40 al 60 % en peso, preferiblemente del 43 al 57 % en peso, y más preferiblemente del 45 al 55 % en peso, basándose en el peso total del electrolito de polímero. Si la cantidad es menor que el intervalo anterior, pueden producirse fugas. Si la cantidad es mayor que el intervalo anterior, puede reducirse la conductividad iónica del electrolito de polímero.

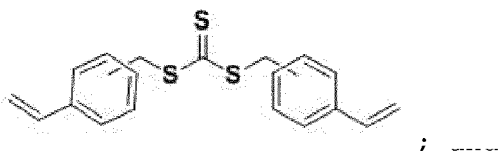
35 En la presente invención, el agente de RAFT puede funcionar como agente de reticulación y agente de transferencia de cadena en la fabricación del electrolito de polímero, permitiendo de ese modo la formación de una membrana de electrolito de polímero que tiene una forma de red con un grado de reticulación bajo y homogéneo.

40 Específicamente, el agente de RAFT puede estar comprendido en el electrolito de polímero en un estado reticulado con el polímero que contiene monómero de óxido de etileno, permitiendo de ese modo la formación de una membrana de electrolito de polímero que tiene una forma de red con un grado de reticulación bajo y homogéneo.

45 El agente de RAFT está contenido en una cantidad del 3 al 10 % en peso, preferiblemente del 4 al 9 % en peso, más preferiblemente del 5 al 8 % en peso basándose en el peso total del electrolito de polímero. Si la cantidad es menor que el intervalo anterior, pueden producirse fugas. Si la cantidad es mayor que el intervalo anterior, puede reducirse la conductividad iónica del electrolito de polímero.

Además, el agente de RAFT puede tener un grupo funcional estireno con dobles enlaces C=C introducido en ambos extremos. Por ejemplo, el agente de RAFT es tritricarbonato de 3,4-divinilbencilo (DVBTC) representado por la fórmula 1

50 <Fórmula 1>



55 En la presente invención, el líquido iónico de solvato (SIL) puede funcionar para mejorar la conductividad iónica del electrolito de polímero.

El líquido iónico de solvato puede estar impregnado dentro de la cadena del polímero que contiene las unidades de repetición de óxido de etileno o contenido en una forma hinchada dentro de la cadena del polímero.

60 El líquido iónico de solvato está contenido en una cantidad del 30 al 50 % en peso, preferiblemente del 30 al 45 % en peso, y más preferiblemente del 30 al 40 % en peso, basándose en el peso total del electrolito de polímero. Si la

cantidad es menor que el intervalo anterior, pueden producirse fugas. Si la cantidad es mayor que el intervalo anterior, puede reducirse la conductividad iónica del electrolito de polímero.

5 Además, el líquido iónico de solvato puede contener la sal de litio y el material basado en glima, o puede contener la sal de litio y el material basado en amida.

10 Si el líquido iónico de solvato contiene la sal de litio y el material basado en glima, la razón molar del material basado en glima y la sal de litio es de 1: 0,1 a 3, preferiblemente de 1: 0,1 a 2, y más preferiblemente de 1: 0,5 a 1,5. Si la razón molar del material basado en glima con respecto a la sal de litio es menor o mayor que el intervalo anterior, el líquido iónico de solvato no puede formarse.

El material basado en glima puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monoglima, diglima, triglima, y tetraglima. El material basado en glima contiene oxígeno para coordinar sales de litio.

15 La sal de litio puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiSCN, LiN(CN)<sub>2</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Preferiblemente, la sal de litio puede ser LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> o LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, lo cual puede ser más ventajoso para mejorar la conductividad iónica y propiedades mecánicas del electrolito de polímero.

20 La figura 1 es un diagrama esquemático de líquido iónico de solvato según una realización de la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 1, el líquido iónico de solvato mejora la movilidad de iones de litio al tener una estructura en la que el litio (11) de la sal de litio está coordinado con el oxígeno del material basado en glima (10) y está presente el anión X<sup>-</sup> (12) de la sal de litio. En este momento, X<sup>-</sup> puede ser, por ejemplo, fluorosulfonilimida (FSI<sup>-</sup>) o (trifluorometano)sulfonimida (TFSI<sup>-</sup>).

Además, la figura 1 ilustra dimetil éter de tetraetilenglicol como ejemplo de un material basado en glima. Si está contenido tal líquido iónico de solvato, es posible prevenir eficazmente la perturbación del movimiento de litio debido a la formación excesiva de enlaces de coordinación entre polímero de monómero que contiene unidades de repetición de óxido de etileno e iones de litio, en comparación con el caso en el que el electrolito no contiene líquido iónico de solvato. Como resultado, tal como se muestra en la figura 1, la estabilidad electroquímica es excelente debido al enlace de coordinación entre litio y material basado en glima, y la movilidad de ion de litio en la superficie del electrodo negativo de litio puede mejorarse para obtener un electrolito que tiene una excelente conductividad iónica. Además, el líquido iónico de solvato es una de las bases de Lewis y tiene efectos excelentes en la estabilización de la superficie de metal de litio y la inhibición de la formación de dendrita de litio en la superficie de electrodo negativo de metal de litio.

Además, si el líquido iónico de solvato contiene la sal de litio y el material basado en amida, la razón molar de la sal de litio y el material basado en amida puede ser de 1: 1 a 6, preferiblemente de 1: 2 a 6, y más preferiblemente de 1: 3 a 5. Si la razón molar del material basado en amida con respecto a la sal de litio es menor o mayor que el intervalo anterior, el líquido iónico de solvato no puede formarse.

El material basado en amida puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N-metilacetamida (NMAC), acetamida, N-metilpropionamida, N-etilacetamida, propionamida, formamida, N-metilformamida, N-etilformamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida y N,N-dietilacetamida, y preferiblemente puede ser N-metilacetamida.

El electrolito de polímero según la presente invención puede ser una membrana de electrolito de polímero en una forma de red.

Específicamente, dado que la formación de radicales es lenta y se realiza la polimerización de RAFT uniforme en comparación con la polimerización por radicales libres, puede formarse una membrana de electrolito de polímero que tiene una forma de red con un grado de reticulación bajo y homogéneo.

55 Método de fabricación de electrolito de polímero

La presente invención también se refiere a un método para fabricar un electrolito de polímero que tiene una forma de red con un grado de reticulación bajo y homogéneo y que tiene una alta conductividad iónica, usando polimerización de RAFT.

60 El método para fabricar el electrolito de polímero según la presente invención puede comprender las etapas de (S1) mezclar un monómero que contiene unidades de repetición de óxido de etileno, un agente de RAFT que comprende grupos estireno en extremos respectivos del mismo, un líquido iónico de solvato (SIL) que contiene una sal de litio y un material basado en glima o un material basado en amida, y un iniciador; (S2) retirar oxígeno a partir de la disolución mezclada obtenida en la etapa (S1) anterior; y (S3) aplicar la disolución mezclada, de la que se ha retirado oxígeno en la etapa (S2) anterior, al sustrato y curarlo.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle para cada etapa un método para fabricar el electrolito de polímero según la presente invención.

5 Etapa (S1)

En la etapa (S1), pueden mezclarse un monómero que contiene unidades de repetición de óxido de etileno; un agente de RAFT que comprende grupos estireno en extremos respectivos del mismo; un líquido iónico de solvato (SIL) que contiene una sal de litio y un material basado en glima o un material basado en amida; y un iniciador.

10 El monómero que contiene las unidades de repetición de óxido de etileno puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acrilato de metil éter de polietilenglicol (PEGMEA) y metacrilato de metil éter de polietilenglicol (PEGMEME), y preferiblemente puede ser PEGMEA.

15 El monómero que contiene las unidades de repetición de óxido de etileno se mezcla en una cantidad del 40 al 60 % en peso, preferiblemente del 43 al 57 % en peso, y más preferiblemente del 45 al 55 % en peso, basándose en el peso total de los cuatro materiales mezclados, es decir el monómero que contiene unidades de repetición de óxido de etileno, el agente de RAFT, el líquido iónico de solvato que contiene la sal de litio y el material basado en glima, y el iniciador. Si la cantidad es menor que el intervalo anterior, pueden producirse fugas. Si la cantidad es mayor que  
20 el intervalo anterior, puede reducirse la conductividad iónica del electrolito de polímero.

Las funciones, tipos específicos, peso apropiado que va a usarse cuando se mezcla, importancia crítica y características del agente de RAFT y el líquido iónico de solvato son tal como se describieron anteriormente.

25 El iniciador puede permitir que comience la reacción de polimerización de RAFT.

El iniciador puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en azobis(isobutironitrilo) (AIBN), peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo, peróxido de dilaurilo, di-terc-butilperóxido, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, hidroperóxido de cumilo, peróxido de hidrógeno, 2,2-azobis(2-cianobutano), 2,2-azobis(metilbutironitrilo) y azobisdimetil-valeronitrilo (AMVN), y preferiblemente, puede ser azobis(isobutironitrilo) (AIBN).

30 El iniciador puede mezclarse en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 0,8 % en peso, y más preferiblemente del 0,1 al 0,5 % en peso, basándose en el peso total de los cuatro materiales mezclados, es decir el monómero que contiene unidades de repetición de óxido de etileno, el agente de RAFT, el líquido iónico de solvato que contiene la sal de litio y el material basado en glima, y el iniciador. Si la cantidad es menor que el  
35 intervalo anterior, puede no iniciarse la reacción de polimerización de RAFT, y aunque la cantidad supere el intervalo anterior, no provoca que la reacción de polimerización de RAFT se inicie más suavemente, por lo que no hay ningún beneficio en superar el intervalo anterior.

40 Etapa (S2)

En la etapa (S2), puede retirarse oxígeno a partir de la disolución mezclada obtenida en la etapa (S1). Dado que el oxígeno desempeña un papel de eliminar los radicales necesarios para la reacción de polimerización, es preferible retirar oxígeno a partir de la disolución mezclada.

45 El método de retirar oxígeno puede ser un método de burbujeo o un método de congelación-bombeo-descongelación, y preferiblemente puede retirarse oxígeno mediante burbujeo de nitrógeno.

50 Etapa (S3)

En la etapa (S3), puede aplicarse la disolución mezclada, de la que se retira oxígeno en la etapa (S2), sobre el sustrato y curarse.

55 El método de aplicar la disolución mezclada de la que se retira oxígeno sobre el sustrato puede seleccionarse del grupo que consiste en método de pulverización, método de serigrafía, método de rasqueta, y método de boquilla de ranura. No hay ninguna limitación particular siempre que sea un método de aplicación de una disolución sobre un sustrato, que puede usarse en la técnica.

60 Tras la aplicación, puede desprenderse el electrolito de polímero formado sobre el sustrato, específicamente, la membrana de electrolito de polímero.

El sustrato puede ser preferiblemente una película desprendible.

65 La película desprendible no está particularmente limitada siempre que sea una película desprendible usada en la técnica, y, por ejemplo, puede usarse la película desprendible formada por resinas de poliéster tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(naftalato de etileno) y poli(naftalato de butileno); resina de

poliimida; resina acrílica; resinas de estireno tales como poliestireno y acrilonitrilo-estireno; resina de policarbonato; resina de poli(ácido láctico); resina de poliuretano; resinas de poliolefina tales como polietileno, polipropileno, y copolímero de etileno-propileno; resinas de vinilo tales como poli(cloruro de vinilo) y poli(cloruro de vinilideno); resinas de poliamida; resina sulfónica; resina de poli(éter-éter-cetona); resina basada en alilato; o una mezcla de las mismas.

El curado puede ser curado térmico o fotocurado. El curado térmico puede realizarse calentando hasta una temperatura de 50 a 80 °C, preferiblemente de 55 a 75 °C, y más preferiblemente de 60 a 70 °C. Si la temperatura de curado térmico anteriormente mencionada es inferior al intervalo anteriormente mencionado, no puede obtenerse el electrolito de polímero porque el curado no se realiza tanto como se desea. Si la temperatura de curado térmico es superior al intervalo anterior, las propiedades físicas del propio electrolito de polímero pueden desnaturalizarse. El fotocurado puede ser curado por UV.

Batería secundaria de litio

La presente invención también se refiere a una batería secundaria de litio que comprende el electrolito de polímero tal como se describió anteriormente.

La batería secundaria de litio según la presente invención comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un electrolito interpuesto entre los mismos, en la que el electrolito puede ser el electrolito de polímero tal como se describió anteriormente.

El electrolito de polímero muestra una alta conductividad de iones de litio al tiempo que satisface tanto una estabilidad de tensión como una tasa de transporte de cationes electroquímicamente excelentes, y, por tanto, puede usarse preferiblemente como electrolito de la batería para mejorar el rendimiento de la batería.

Además, con el fin de aumentar adicionalmente la conductividad de iones de litio, el electrolito puede comprender además una sustancia usada para este propósito.

Si se desea, el electrolito de polímero comprende además un electrolito sólido inorgánico o un electrolito sólido orgánico. El electrolito sólido inorgánico puede ser un material cerámico, que es un material cristalino o un material amorfo, y puede ser electrolitos sólidos inorgánicos tales como tio-LISICON ( $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$ ),  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ , LiPON, LiBON,  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ , LiI,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{Nw}$  (en el que  $w < 1$ ),  $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{10,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ .

Los ejemplos del electrolito sólido orgánico pueden ser electrolitos sólidos orgánicos preparados mezclando sal de litio con materiales poliméricos tales como derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímeros de éster de fosfato, polialginato-lisina, poli(sulfuro de éster), poli(alcohol vinílico), y poli(fluoruro de vinilideno). En este caso, pueden usarse solos o en combinación de al menos uno.

El método de aplicación específico del electrolito de polímero no está particularmente limitado en la presente invención, y puede seleccionarse de métodos conocidos por los expertos en la técnica.

La batería secundaria de litio a la que puede aplicarse el electrolito de polímero como electrolito no tiene limitaciones en cuanto a electrodos positivo o negativo, y especialmente es aplicable a una batería de litio-aire, batería de óxido de litio, batería de litio-azufre, batería de metal de litio, y batería completamente en estado sólido que funciona a alta temperatura.

El electrodo positivo de la batería secundaria de litio puede comprender, pero no se limita a, un compuesto en capas tal como óxido de litio-cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) y óxido de litio-níquel ( $\text{LiNiO}_2$ ), o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición; óxido de litio-manganeso tal como  $\text{LiMnO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiMnO}_2$  representado por la fórmula química de  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,33$ ); óxido de litio-cobre ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ); óxido de vanadio tal como  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiFe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ; óxido de litio-níquel con sitios de Ni representado por la fórmula química de  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$  o  $\text{Ga}$ ;  $0,01 \leq x \leq 0,3$ ); óxido compuesto de litio-manganeso representado por la fórmula química de  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$  o  $\text{Ta}$ ;  $0,01 \leq x \leq 0,1$ ) o  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  o  $\text{Zn}$ ); óxido complejo de litio-manganeso con estructura de espinela representado por  $\text{LiNi}_i\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en el que una porción de Li en la fórmula química está sustituido por un ion de metal alcalinotérreo; compuesto de disulfuro; calcogenuro tal como  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$  y  $\text{NiS}$ , óxidos, sulfuros o haluros de escandio, rutenio, titanio, vanadio, molibdeno, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc y similares, y más específicamente puede comprender  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  o similares.

Este material activo de electrodo positivo puede formarse sobre un colector de corriente de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado; aluminio o acero inoxidable tratado en superficie con carbono, níquel, titanio, plata o similar,

como colector de corriente de electrodo positivo. En este momento, el colector de corriente de electrodo positivo puede formarse en varias formas tales como película que tiene irregularidades finas en su superficie, hoja, lámina, red, cuerpo poroso, espuma, o material textil no tejido para potenciar la fuerza de unión con el material activo de electrodo positivo.

5 Además, el electrodo negativo se fabrica formando una capa de mezcla de electrodo negativo con un material activo de electrodo negativo sobre el colector de corriente de electrodo negativo, o puede ser una capa de mezcla de electrodo negativo (por ejemplo, lámina de litio) sola.

10 En este momento, los tipos del colector de corriente de electrodo negativo y la capa de mezcla de electrodo negativo no están particularmente limitados en la presente invención, y pueden usarse materiales conocidos.

15 Además, el colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar un cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre o acero inoxidable tratado en superficie con carbono, níquel, titanio, plata o similar; aleación de aluminio-cadmio o similar como colector de corriente de electrodo negativo. Además, como con el colector de corriente de electrodo positivo, la forma del colector de corriente de electrodo negativo puede ser de diversas formas tales como una película que tiene irregularidades finas en su superficie, hoja, lámina, red, cuerpo poroso, espuma, material textil no tejido y similares.

20 Además, el material activo de electrodo negativo puede comprender, pero no se limita a, al menos un material basado en carbono seleccionado del grupo que consiste en grafito artificial cristalino, grafito natural cristalino, carbono duro amorfo, carbono blando de baja cristalinidad, negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, Super-P, grafeno, y carbono fibroso, material basado en Si, óxidos compuestos de metal tales como  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos de los grupos 1, 2, y 3 de la tabla periódica, halógeno;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ); metal de litio; aleación de litio; aleación basada en silicio; aleación basada en estaño; óxido de metal tal como SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; un polímero con conductividad eléctrica tal como poliacetileno; material basado en Li-Co-Ni; óxido de titanio; óxido de litio-titanio.

25 Además, el material activo de electrodo negativo puede ser óxidos compuestos de metal tales como  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos de los grupos 1, 2, y 3 de la tabla periódica, halógeno;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ); óxidos tales como SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y materiales activos de electrodo negativo basados en carbono tales como carbono cristalino, carbono amorfo, o material compuesto de carbono que pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

30 En este momento, la capa de mezcla de material de electrodo puede incluir además una resina de aglutinante, un material eléctricamente conductor, una carga, y otros aditivos.

35 La resina de aglutinante se usa para la unión del material activo de electrodo y el material eléctricamente conductor y para la unión al colector de corriente. Los ejemplos de tales resinas de aglutinante pueden comprender poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho de flúor, y diversos copolímeros de los mismos.

40 El material eléctricamente conductor se usa para mejorar adicionalmente la conductividad eléctrica del material activo de electrodo. El material eléctricamente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negros de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibras eléctricamente conductoras tales como fibra de carbono y fibra de metal; fluoruro de carbono; polvos de metal tales como polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas eléctricamente conductoras tales como óxido de cinc y titanato de potasio; óxidos de metal eléctricamente conductores tales como óxido de titanio; derivado de polifenileno.

45 La carga se usa selectivamente como componente para suprimir la expansión del electrodo y no está específicamente limitada siempre que sea un material fibroso sin provocar un cambio químico en la batería, y, por ejemplo, incluye polímeros basados en olefina tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos tales como fibra de vidrio y fibra de carbono.

50 La forma de la batería secundaria de litio tal como se describió anteriormente no está particularmente limitada y puede ser, por ejemplo, un tipo de enrollado en espiral, un tipo de apilamiento, un tipo de apilamiento-plegado (que comprende un tipo de apilamiento-plegado en Z), o un tipo de laminación-apilamiento, y preferiblemente un tipo de apilamiento-plegado.

55 Se prepara el conjunto de electrodos en el que el electrodo negativo, el electrolito de polímero, y el electrodo positivo

están apilados secuencialmente, y se inserta el conjunto de electrodos en la carcasa de batería, y después se sella con una placa de tapa y junta para obtener la batería secundaria de litio.

En este caso, la batería secundaria de litio puede clasificarse en diversos tipos de baterías tales como batería de litio-azufre, batería de litio-aire, batería de litio-óxido, y batería de litio completamente en estado sólido dependiendo del tipo de materiales de electrodo positivo/electrodo negativo usados, puede clasificarse como cilíndrica, rectangular, en forma de botón, de tipo bolsa dependiendo del tipo, y puede dividirse en tipo voluminoso o tipo de película delgada dependiendo del tamaño. La estructura y el método de preparación de estas baterías se conocen bien en la técnica, y, por tanto, se omite una descripción detallada de los mismos.

La batería secundaria de litio según la presente invención puede usarse como fuente de potencia para dispositivos que requieren características de alta capacidad y alta tasa, etc. Los ejemplos específicos del dispositivo pueden comprender, pero no se limitan a, una herramienta eléctrica que se alimenta con potencia por un motor alimentado por batería; coches eléctricos que comprenden un vehículo eléctrico (VE), un vehículo eléctrico híbrido (VEH), un vehículo eléctrico híbrido enchufable (VEHE), y similares; una motocicleta eléctrica que comprende una bicicleta eléctrica (E-bike) y un escúter eléctrico (E-scooter); un carrito de golf eléctrico; y un sistema de almacenamiento de potencia.

A continuación en el presente documento, se describirán ejemplos preferidos de la presente invención con el fin de facilitar la comprensión de la presente invención. Sin embargo, resultará evidente para los expertos en la técnica que los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención y que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones dentro del alcance de la presente invención. Tales variaciones y modificaciones están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, se fabricaron electrolitos de polímero según la composición expuesta en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1:

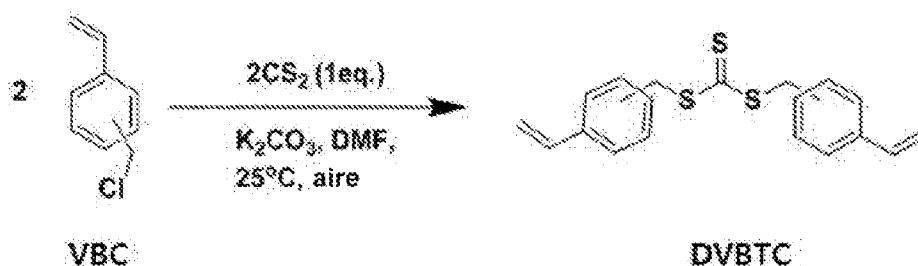
(unidad: % en peso)	Monómero	Agente de RAFT (ejemplo de preparación 1)	SIL (ejemplo de preparación 2)		Iniciador	Método de curado
	PEGMEA	DVBTC	NMAC	LiTFSI		
Ejemplo 1	54,74	4,97	20,09	19,72	0,48 (AIBN)	Curado térmico
Ejemplo 2	57,42	3,93	19,31	18,96	0,38 (Irgacure 819)	Fotocurado
Ejemplo 3	58,68	2,01	19,74	19,37	0,19 (Irgacure 819)	Fotocurado
Ejemplo comparativo 1	57,74	4,98 (ácido 2-(dodeciltio-carbonotioiltio)-2-metilpropiónico)	20,09	19,72	0,48 (Irgacure 819)	Fotocurado
Ejemplo comparativo 2	48,32 (PEO)	-	20,18	31,49	-	-

Ejemplo de preparación 1: Síntesis de agente de RAFT

(1) Síntesis de agente de RAFT

Se sintetizó tritocarbonato de 3,4-divinilbencilo (DVBTC), un agente de RAFT, según el esquema de reacción 1 a continuación.

<Esquema de reacción 1>



En un matraz de fondo redondo de 250 ml, se disolvieron disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, 3,81 g) y

carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ , DaeJungWhaGeum, 7,26 g) en 100 ml de dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich, 100 ml) y se continuó la agitación durante 30 minutos para obtener una disolución.

5 A la disolución obtenida, se le añadió cloruro de 3,4-vinilbencilo (VBC, Sigma-Aldrich, 7,63 g) gota a gota y se llevó a cabo la reacción a 40 °C durante 24 horas mientras se agitaba.

Se colocó la disolución con la reacción en curso en una cantidad en exceso de agua desionizada (agua DI) almacenada en el frigorífico para terminar la reacción.

10 Se mezcló la disolución con la reacción terminada con 300 ml de acetato de etilo (EtAc, Sigma-Aldrich), y después se recogió el reactivo amarillo de la fase de EtAc usando un embudo de separación, y se retiró el agua residual usando sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ ).

15 Después de eso, se separó el reactivo mediante filtración, se retiró el EtAc usando un evaporador rotatorio, y después se retiró el disolvente residual mediante secado a vacío (temperatura ambiente, 24 horas).

Se llevó a cabo una purificación adicional a través de una columna de gel de sílice para obtener tritocarbonato de 3,4-divinilbencilo (DVBTC) (agente de RAFT) en forma de un aceite amarillo.

20 (2) Identificación de material sintético

La figura 2 es un espectro de  $^1H$ -RMN del agente de polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (agente de RAFT) sintetizado en el ejemplo de preparación 1 de la presente invención.

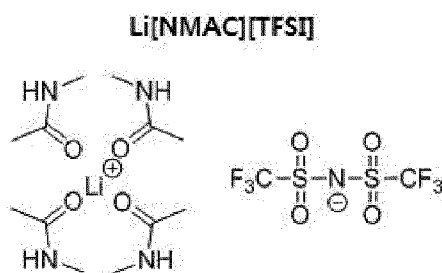
25 Haciendo referencia a la figura 2, puede observarse que, en el ejemplo de preparación 1, se sintetiza un DVBTC tal como se muestra en el esquema de reacción 1 como agente de RAFT.

Ejemplo de preparación 2: Síntesis de líquido iónico de solvato (SIL)

30 (1) Síntesis de SIL ( $Li[NMAC][TFSI]$ )

Tras mezclar N-metilacetamida (NMAC, Sigma-Aldrich) y sal de litio de bis(trifluorometano)sulfonimida ( $LiTFSI$ , Sigma-Aldrich) secadas a vacío a 100 °C durante 24 horas en una razón del 50,46 % en peso y el 49,54 % en peso, respectivamente, se agitó la mezcla en una caja de guantes a temperatura ambiente durante 4 horas para sintetizar el líquido iónico de solvato ( $Li[NMAC][TFSI]$ , 1,9 M) representado por la siguiente fórmula 3.

<Fórmula 3>



40 (2) Confirmación de las propiedades físicas del SIL sintetizado ( $Li[NMAC][TFSI]$ )

(2-1) Identificación de fase de SIL ( $Li[NMAC][TFSI]$ )

45 Como resultado de observación visual del SIL sintetizado ( $Li[NMAC][TFSI]$ ), se confirmó que NMAC que existe en forma cristalina a 25 °C existe en forma de  $LiTFSI$  y líquido iónico, y cambia a fase líquida en el SIL.

(2-2) Confirmación de la estabilidad térmica

50 Se midió una calorimetría diferencial de barrido (DSC) para confirmar la estabilidad térmica del SIL sintetizado ( $Li[NMAC][TFSI]$ ).

La figura 3a es un gráfico de DSC para el líquido iónico de solvato (SIL) sintetizado en el ejemplo de preparación 2 de la presente invención.

55 Haciendo referencia a la figura 3a, no se produjo ningún cambio de fase del SIL sintetizado ( $Li[NMAC][TFSI]$ )

durante la medición de DSC de -50 °C a 100 °C, y, a partir de esto, se confirmó que la estabilidad térmica era excelente.

(2-3) Confirmación de la retardancia de llama

Se llevaron a cabo experimentos para confirmar la retardancia de llama del SIL sintetizado (Li[NMAC][TFSI]).

La figura 3b es una fotografía que muestra el resultado de la prueba de ignición en el líquido iónico de solvato sintetizado en el ejemplo de preparación 2 de la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 3b, el SIL sintetizado (Li[NMAC][TFSI]) no presentó ignición durante el experimento de ignición usando el soplete, y, a partir de esto, se confirmó que la retardancia de la llama era excelente.

Ejemplo 1

(1) Mezclado de materias primas

Se pesaron acrilato de metil éter de polietilenglicol (PEGMEA, Sigma-Aldrich, Mn: 480) como monómero; DVBTC sintetizado en el ejemplo de preparación 1 como agente de RAFT; SIL sintetizado para incluir NMAC y LiTFSI según el mismo método que el ejemplo de preparación 2; y azobis(isobutironitrilo) (AIBN) como iniciador según la composición mostrada en la tabla 1, en un vial de reacción de 20 ml para tener un total de 2 g, y se mezclaron usando un vórtex durante 1 minuto, de modo que el iniciador pudo disolverse completamente, para preparar una disolución mezclada. En este momento, se sintetizó el SIL según el mismo método que el ejemplo de preparación 2, en el que el SIL se sintetiza para satisfacer la razón de composición tal como se expone en la tabla 1

(2) Retirada de oxígeno

Se burbujeó la disolución mezclada con nitrógeno durante 2 minutos para retirar oxígeno residual a partir de la disolución mezclada.

(3) Curado

Se aplicó la disolución mezclada, de la que se retiró el oxígeno residual, sobre una película desprendible (película de poliéster (SKC, SH71S, 100 μm)) usando una pipeta y se sometió a curado térmico.

El método de curado térmico se realizó en dos etapas tal como se describe a continuación.

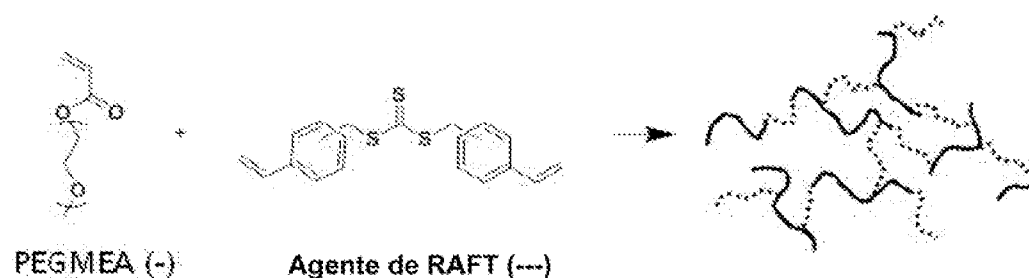
- Etapa 1: Se calentó la placa calefactora en la caja de guantes hasta una temperatura de 65 °C, y después se aplicó la disolución mezclada sobre la película desprendible usando una pipeta.

- Etapa 2: Se usó la película desprendible anteriormente descrita para dispersar de manera uniforme la disolución mezclada, y se realizó el curado térmico durante 24 horas.

Tras completarse el curado, se desprendió la membrana de electrolito de polímero a partir de la película desprendible.

En el ejemplo 1, la reacción de polimerización en la fabricación del electrolito de polímero es tal como se muestra en el siguiente esquema de reacción 2. En el siguiente esquema de reacción 2, el electrolito de polímero polimerizado se muestra como una representación esquemática de la forma reticulada de PEGMEA (-) y agente de RAFT (---).

<Esquema de reacción 2>



Ejemplo 2

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque se fabricó un electrolito de polímero según la composición tal como se muestra en la tabla 1 anterior usando un método de fotocurado. En este momento, se sintetizó el SIL según el mismo método que el ejemplo de preparación 2, excepto porque el SIL se sintetizó para satisfacer la razón de composición tal como se muestra en la tabla 1 anterior.

El método de fotocurado se realizó en dos etapas tal como se describe a continuación.

- Etapa 1: Se aplicó la disolución mezclada sobre la película desprendible usando una pipeta, y después se dispersó de manera uniforme la disolución mezclada sobre la película desprendible.

- Etapa 2: Se colocó la película desprendible recubierta con la disolución mezclada en una cámara de luz negra UV y se sometió a curado por UV durante una hora.

### Ejemplo 3

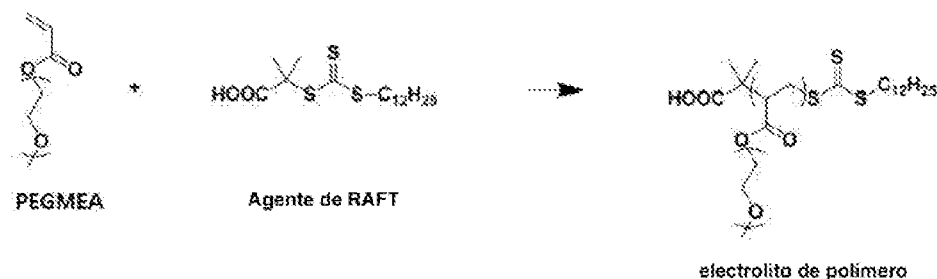
Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, excepto porque se fabricó un electrolito de polímero según la composición tal como se describe en la tabla 1 anterior. En este momento, se sintetizó el SIL según el mismo método que el ejemplo de preparación 2, excepto porque el SIL se sintetizó para satisfacer la razón de composición tal como se describe en la tabla 1 anterior.

### Ejemplo comparativo 1

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque se fabricó un electrolito de polímero mediante un método de fotocurado usando ácido 2-(dodeciltiocarbonotioilto)-2-metilpropiónico (Sigma-Aldrich) como agente de RAFT, que no es reticulable. En este momento, se sintetizó el SIL según el mismo método que el ejemplo de preparación 2, excepto porque el SIL se sintetizó para satisfacer la razón de composición tal como se describe en la tabla 1 anterior.

En el ejemplo comparativo 1, la reacción en la fabricación del electrolito de polímero es tal como se muestra en el siguiente esquema de reacción 3.

<Esquema de reacción 3>



### Ejemplo comparativo 2

Se disolvieron poli(óxido de etileno) que tenía un peso molecular de 1.000.000 (PEO, Sigma-Aldrich), NMAC, y LiTFSI en acetonitrilo (Sigma-Aldrich) para tener un contenido en sólidos del 10 % en peso, y después se realizó colada de disolución para preparar una membrana de electrolito de polímero. En este momento, se sintetizó el SIL según el mismo método que el ejemplo de preparación 2, excepto porque el SIL se sintetizó para satisfacer la razón de composición tal como se describe en la tabla 1 anterior.

### Ejemplo experimental 1

Se midieron y se evaluaron la conductividad iónica, estabilidad de tensión, y tasa de transporte de cationes de los electrolitos de polímero preparados en los ejemplos y ejemplos comparativos de la siguiente manera.

#### (1) Conductividad iónica ( $\sigma$ )

Tras fabricar una celda de tipo botón en forma de acero de uso inoxidable (SUS)/electrolito de polímero/SUS, se midió la conductividad iónica usando un potencióstato, en el que la conductividad iónica se midió aplicando una tensión de 10 mV en el intervalo de 1 Hz a 5 MHz a 25 °C.

Se observó visualmente la forma del electrolito de polímero, y los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2:

	$\sigma$ (S/cm)	Forma de electrolito de polímero
Ejemplo 1	$4,5 \times 10^{-5}$	Película autónoma
Ejemplo 2	$1,9 \times 10^{-4}$	Película autónoma
Ejemplo 3	$2,1 \times 10^{-4}$	Película autónoma
Ejemplo comparativo 1	-	Electrolito de polímero no reticulado (forma de líquido viscoso)
Ejemplo comparativo 2	$1,8 \times 10^{-5}$	Película autónoma

5 Haciendo referencia a la tabla 2 anterior, puede observarse que los electrolitos de polímero de los ejemplos 1 a 3 muestran una conductividad iónica superior en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2.

Además, puede observarse que, dado que los electrolitos de polímero de los ejemplos 1 a 3 tienen la forma de una película autónoma en la que puede manipularse la propia película, se forman las membranas de electrolito de polímero en forma de red. Por otro lado, se confirmó que, en el ejemplo comparativo 1, el electrolito de polímero fabricado usando un agente de RAFT no reticulado se fabricó en forma de un líquido viscoso no reticulado.

La figura 4 es una fotografía que muestra un resultado de comprobar visualmente la forma de los electrolitos de polímero fabricados en los ejemplos 1 y 3 de la presente invención y los ejemplos comparativos 1 y 2.

Haciendo referencia a la figura 4, puede observarse que los ejemplos 1 y 3 y el ejemplo comparativo 2 están en forma de una membrana de electrolito de polímero, y el ejemplo comparativo 1 está en forma de un líquido viscoso sin formar una membrana de electrolito de polímero.

20 (2) Estabilidad de tensión

Tras fabricar una celda de tipo botón en forma de metal de Li/electrolito de polímero/SUS, se midió la estabilidad de tensión usando un potenciostato, en el que la estabilidad de tensión se midió a una tasa de barrido de 5 mV/s en el intervalo de -0,5 a 8 V.

La figura 5 es un gráfico que muestra los resultados de medición de la estabilidad de tensión del electrolito de polímero fabricado en el ejemplo 3 de la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 5, puede observarse que la oxidación del electrolito de polímero del ejemplo 3 se produce a un nivel de 4,2 V y, por tanto, la estabilidad de tensión es excelente.

(3) Tasa de transporte de cationes

Tras fabricar una celda de tipo botón en forma de metal de Li/electrolito de polímero/metal de Li, se obtuvo la tasa de transporte de cationes aplicando una tensión de 10 mV y midiendo el cambio de corriente a lo largo de 20 horas. Se calculó la tasa de transporte de cationes ( $t_{Li^+}$ ) mediante la razón de la corriente en estado estacionario ( $I^s$ ) y la cantidad de corriente inicial ( $I^0$ ) según la siguiente ecuación (1).

<Ecuación 1>

$$t_{Li^+} = \frac{I^s}{I^0}$$

Según la ecuación 1, la tasa de transporte de cationes del electrolito de polímero preparado en el ejemplo 3 es de 0,39.

Aunque se ha descrito la presente invención con referencia a ejemplos y dibujos a modo de ejemplo, la presente invención no se limita a los mismos. Los expertos en la técnica entenderán que pueden realizarse diversos cambios en cuanto a la forma y detalles en la misma sin alejarse del alcance de la presente invención tal como se define por las reivindicaciones adjuntas.

[Descripción de símbolos]

10: material basado en glima

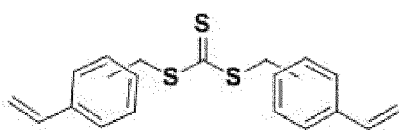
55 11: litio de sal de litio

12: anión de sal de litio

## REIVINDICACIONES

1. Electrolito de polímero, que comprende:
- 5 un polímero que comprende un monómero que comprende unidades de repetición de óxido de etileno (EO);  
un agente de polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (agente de RAFT) que comprende grupos estireno en extremos respectivos del mismo; y
- 10 un líquido iónico de solvato (SIL) que comprende (a) una sal de litio y (b) un material basado en glima o un material basado en amida; en el que el polímero está presente en una cantidad del 40 % en peso al 60 % en peso;
- 15 el agente de RAFT está presente en una cantidad del 3 % en peso al 10 % en peso; y  
el SIL está presente en una cantidad del 30 % en peso al 50 % en peso.
2. Electrolito de polímero según la reivindicación 1, en el que el monómero que comprende las unidades de repetición de óxido de etileno es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acrilato de metil éter de polietilenglicol (PEGMEA) y metacrilato de metil éter de polietilenglicol (PEGMEMA).
3. Electrolito de polímero según la reivindicación 1, en el que el agente de RAFT comprende grupo funcional estireno que tiene dobles enlaces C=C en extremos respectivos del mismo.
- 25 4. Electrolito de polímero según la reivindicación 1, en el que el agente de RAFT es tritiocarbonato de 3,4-divinilbencilo (DVBTC) representado por la fórmula 1 a continuación:

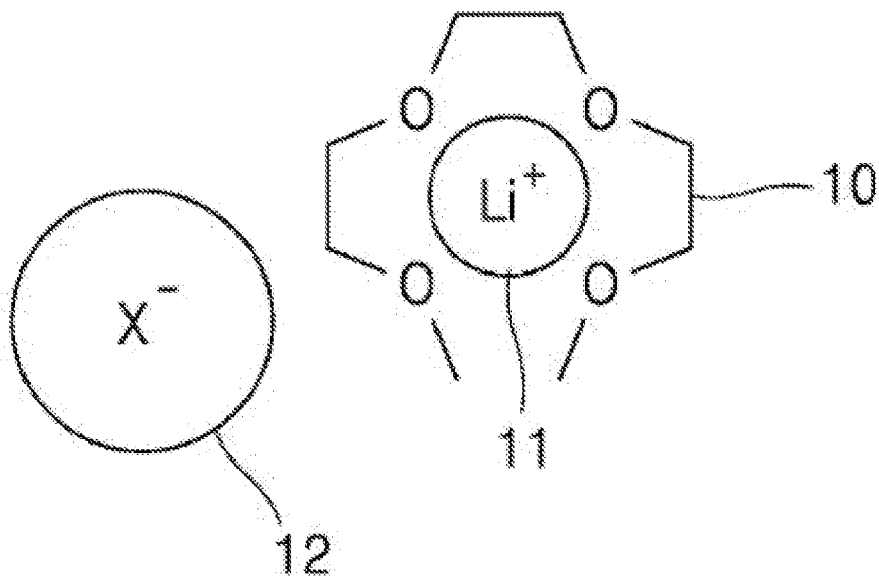
<Fórmula 1>



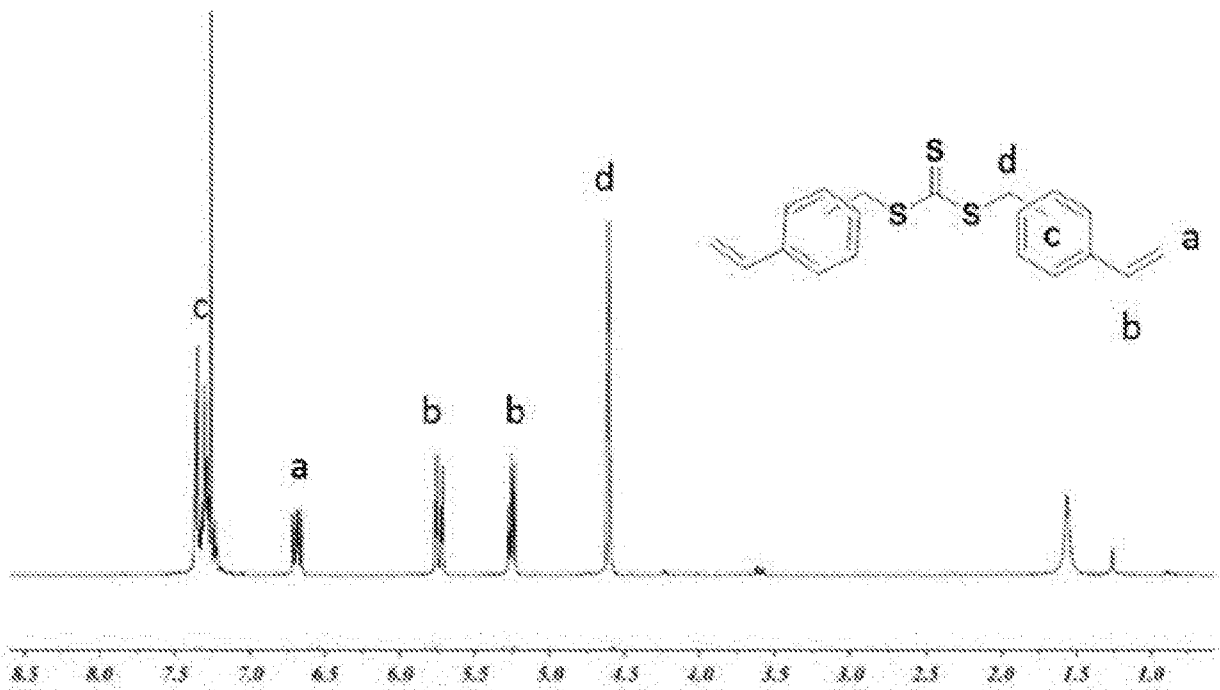
- 30
5. Electrolito de polímero según la reivindicación 1, en el que el agente de RAFT está reticulado con el polímero.
- 35 6. Electrolito de polímero según la reivindicación 1, en el que, en el SIL, una razón molar de la sal de litio y el material basado en glima es de 1: 0,1 a 3, o una razón molar de la sal de litio y el material basado en amida es de 1: 1 a 6.
- 40 7. Electrolito de polímero según la reivindicación 6, en el que el material basado en glima es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monoglima, diglima, triglima, y tetraglima.
8. Electrolito de polímero según la reivindicación 6, en el que el material basado en amida es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N-metilacetamida (NMAC), acetamida, N-metilpropionamida, N-etilacetamida, propionamida, formamida, N-metilformamida, N-etilformamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida, y N,N-dietilacetamida.
- 45 9. Electrolito de polímero según la reivindicación 6, en el que la sal de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiSCN, LiN(CN)<sub>2</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.
- 50 10. Electrolito de polímero según la reivindicación 1, en el que el SIL está impregnado dentro de una cadena del polímero o contenido en una forma hinchada dentro de la cadena del polímero.
- 55 11. Electrolito de polímero según la reivindicación 1, en el que el electrolito de polímero es una membrana de electrolito de polímero en forma de una red.
12. Método para fabricar un electrolito de polímero según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- (S1) mezclar

- un monómero que comprende unidades de repetición de óxido de etileno (EO),
- 5 un agente de polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (agente de RAFT) que comprende grupos estireno en extremos respectivos del mismo,
- un líquido iónico de solvato (SIL) que comprende (a) una sal de litio y (b) un material basado en glicina o un material basado en amida, y
- 10 un iniciador,
- para preparar una disolución mezclada;
- (S2) retirar oxígeno a partir de la disolución mezclada obtenida en la etapa (S1) anterior; y
- 15 (S3) aplicar la disolución mezclada, de la que se ha retirado oxígeno en la etapa (S2) anterior, a un sustrato y curar el resultado.
13. Método para fabricar el electrolito de polímero según la reivindicación 12, en el que, en la etapa (S1), se mezclan del 40 % en peso al 60 % en peso del monómero que contiene unidades de repetición de EO; del 3 % en peso al 10 % en peso del agente de RAFT; del 30 % en peso al 50 % en peso del SIL; y del 0,1 % en peso al 1 % en peso del iniciador.
- 20
14. Batería secundaria de litio que comprende el electrolito de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 25

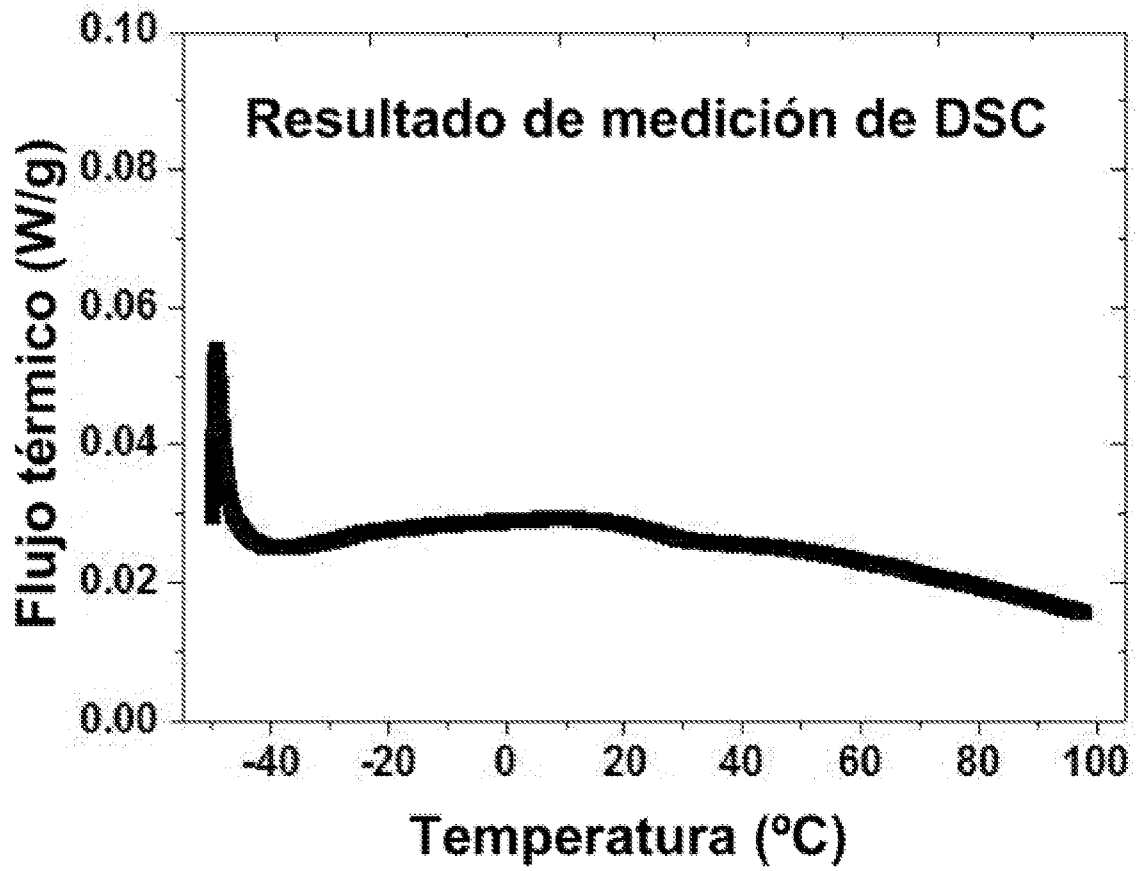
[Figura 1]



[Figura 2]



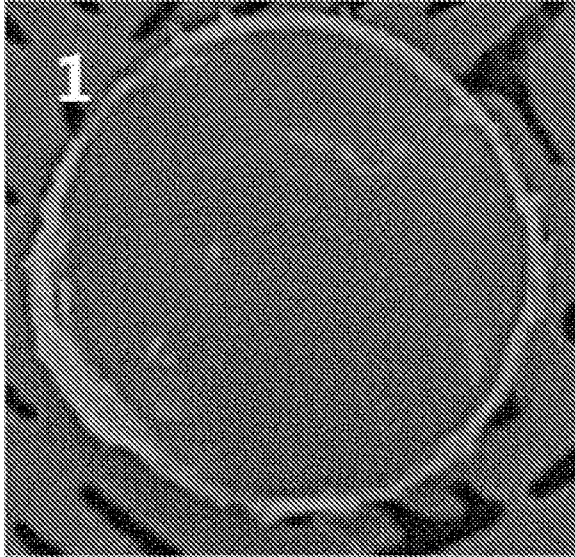
[Figura 3a]



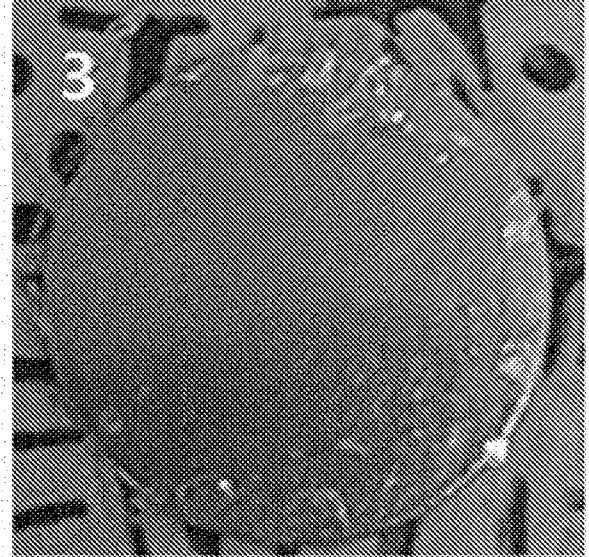
[Figura 3b]



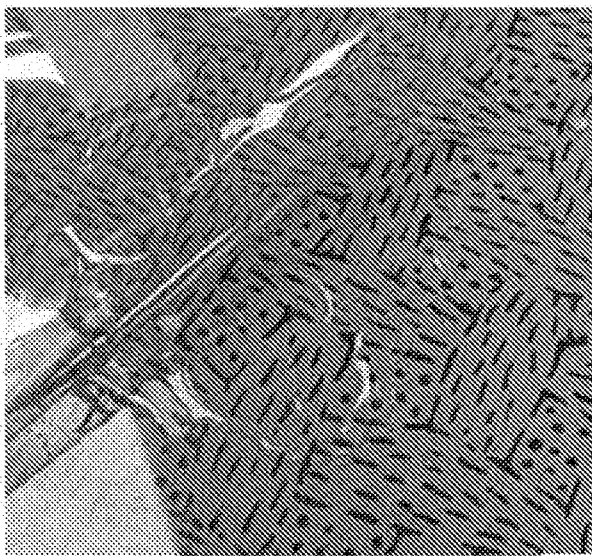
[Figura 4]



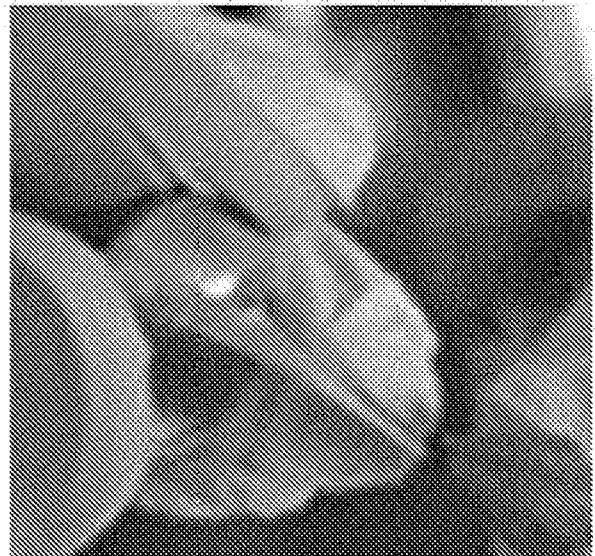
**Ejemplo 1**



**Ejemplo 3**



**Ejemplo comparativo 1**



**Ejemplo comparativo 2**

[Figura 5]

