

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 005 094**

51 Int. Cl.:

H01M 50/426 (2011.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 50/417 (2011.01)

H01M 50/446 (2011.01)

H01M 50/451 (2011.01)

H01M 50/457 (2011.01)

H01M 50/489 (2011.01)

H01M 50/497 (2011.01)

H01M 50/431 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2018** **PCT/KR2018/011839**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2019** **WO19083194**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2018** **E 18869523 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2024** **EP 3667768**

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

30 Prioridad:

26.10.2017 KR 20170139968

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

13.03.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SONG, JIEUN;
SOHN, KWONNAM y
YANG, DOO KYUNG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 005 094 T3

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

DESCRIPCIÓN

Membrana de separación y batería secundaria de litio que comprende la misma

5 **[Campo técnico]**

La presente invención se refiere a un separador capaz de resolver problemas provocados por el polisulfuro de litio, y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo. El contenido de la presente invención se define por las reivindicaciones adjuntas.

10

[Antecedentes de la técnica]

A medida que los productos electrónicos, los dispositivos electrónicos, los dispositivos de comunicación y similares se han vuelto rápidamente más pequeños y más ligeros recientemente, y la necesidad de vehículos eléctricos ha surgido en gran medida debido a los problemas medioambientales, las demandas para mejorar el rendimiento de las baterías secundarias usadas como fuente de alimentación de estos productos han aumentado considerablemente. Entre estas, las baterías secundarias de litio han recibido una atención considerable como batería de alto rendimiento debido a su alta densidad de energía y alto potencial estándar de electrodo.

15

20

25

En particular, las baterías de litio-azufre (Li-S) son una batería secundaria que usa un material de la serie del azufre que tiene enlaces azufre-azufre (S-S) como material activo de electrodo positivo y que usa metal de litio como material activo de electrodo negativo. El azufre, un material principal de un material activo de electrodo positivo, tiene las ventajas de ser muy abundante en recursos, no tener toxicidad y tener un bajo peso atómico. Además, una batería de litio-azufre tiene una capacidad de descarga teórica de 1.675 mAh/g de azufre y una densidad de energía teórica de 2.600 Wh/kg, que es muy alta en comparación con la densidad de energía teórica de otros sistemas de baterías (batería de Ni-MH: 450 Wh/kg, batería de Li-FeS: 480 Wh/kg, batería de Li-MnO₂: 1.000 Wh/kg, batería de Na-S: 800 Wh/kg) actualmente estudiados y, por tanto, es la batería más prometedora entre las baterías que se han desarrollado hasta ahora.

30

35

Durante una reacción de descarga de una batería de litio-azufre, se produce una reacción de oxidación de litio en un electrodo negativo (ánodo) y se produce una reacción de reducción de azufre en un electrodo positivo (cátodo). La batería de litio-azufre produce polisulfuro de litio (Li₂S_x, x=de 2 a 8) durante la descarga, y este se disuelve en un electrolito y difunde a un electrodo negativo provocando diversas reacciones secundarias, y también reduce la capacidad del azufre que participa en una reacción electroquímica. Además, el polisulfuro de litio provoca una reacción de lanzadera durante un procedimiento de carga que reduce significativamente la eficiencia de carga y descarga.

40

45

Con el fin de resolver tales problemas, se han propuesto métodos de adición de un aditivo que tenga una propiedad de adsorción de azufre; sin embargo, se ha producido un problema de deterioro, lo que produce nuevamente reacciones secundarias adicionales en la batería. En vista de lo anterior, se han propuesto métodos de adición de un calcogenuro metálico, alúmina o similares o de recubrimiento de la superficie con oxicarbonato y similares con el fin de retrasar la salida de un material activo de electrodo positivo, es decir, azufre; sin embargo, tales métodos o bien experimentan una pérdida del azufre durante un procedimiento de tratamiento o bien son complicados, y también limitan la cantidad de azufre, un material activo, a introducir (es decir, la cantidad de carga).

Por consiguiente, para la comercialización de una batería de litio-azufre, los problemas del polisulfuro de litio son una cuestión de prioridad.

[Documentos de la técnica anterior]

50

[Documento de patente 1] Patente estadounidense n.º 9700850 (11/07/2017), "Ion exchange membrane including inorganic particles"

55

[Documento de patente 2] Patente coreana n.º 10-1678817 (17/11/2016), "Method for preparing reduced graphene oxide, reduced graphene oxide obtained according thereto, method for preparing barrier film using the same and barrier film obtained according thereto"

60

[Documento de patente 3] El documento CN 106935771 A1 divulga una membrana compuesta para una batería de litio-azufre.

[Documento de patente 4] El documento WO 2015/088451 A1 divulga un óxido de grafeno reducido modificado químicamente como material separador en baterías que contienen azufre.

65

[Documento no de patente 1] Lin *et al.*, J. Electrochem. Soc., 162, A1624 describen una batería de litio-azufre con un separador de recubrimiento de óxido de grafeno reducido.

[Documento no de patente 2] Jiang *et al.*, J. Power Sources, 2017, 342, 929-938 describen un estudio que investiga el efecto de lanzadera en una batería de Li-S con un separador de recubrimiento de óxido de grafeno.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Con el fin de resolver los problemas del polisulfuro de litio que se producen en un lado de electrodo positivo de una batería secundaria de litio, los inventores de la presente invención han identificado que, cuando se aplica una nueva estructura que usa óxido de grafeno parcialmente reducido y un polímero conductor de iones de litio en un separador contiguo a la misma, se resuelven los problemas y puede aumentarse el rendimiento de batería de una batería secundaria de litio, y han completado la presente invención.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención proporciona un separador para una batería secundaria de litio capaz de resolver los problemas provocados por el polisulfuro de litio.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que tiene un rendimiento de batería mejorado al estar provista del separador.

[Solución técnica]

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un separador para una batería secundaria de litio que comprende una base porosa; y una capa de recubrimiento formada sobre al menos una superficie de la base porosa, en el que la capa de recubrimiento comprende óxido de grafeno parcialmente reducido y un polímero conductor de iones de litio; y en el que el separador es tal como se define adicionalmente en la reivindicación 1.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que comprende el separador mencionado anteriormente.

[Efectos ventajosos]

Un separador según la presente invención comprende tanto óxido de grafeno parcialmente reducido como un polímero conductor de iones de litio, y resuelve de ese modo los problemas provocados por el polisulfuro de litio que se producen en un electrodo positivo de una batería secundaria de litio.

En la batería secundaria de litio provista del separador, no se produce ninguna disminución de la capacidad del azufre, lo que permite una batería de alta capacidad, y se aumenta la estabilidad de la batería dado que el azufre puede usarse de manera estable en alta carga y no hay problemas tales como cortocircuito de la batería y generación de calor. Además, una batería secundaria de litio de este tipo tiene las ventajas de tener alta eficiencia de carga y descarga de la batería y mejorar las propiedades de vida útil.

[Descripción de los dibujos]

La figura 1 es una vista en sección que ilustra una batería secundaria de litio según una realización de la presente invención.

La figura 2 es un gráfico que muestra las propiedades de vida útil de las baterías secundarias de litio fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3.

La figura 3 es un gráfico que muestra la capacidad de carga y descarga iniciales de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1.

La figura 4 es un gráfico que muestra las propiedades de vida útil de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1.

[Mejor modo]

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos de modo que los expertos en la técnica puedan implementar fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede implementarse de diversas formas diferentes, y no se limita a la presente memoria descriptiva.

Los términos o expresiones usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse de manera limitada a significados habituales o de diccionario, y deben interpretarse como significados y conceptos correspondientes a ideas tecnológicas de la presente divulgación basándose en un principio de que los inventores pueden definir adecuadamente los conceptos de términos con el fin de describir la invención de la mejor manera

posible.

El término "material compuesto" usado en la presente memoria descriptiva significa un material que combina dos o más materiales, y que muestra funciones más eficaces mientras forma fases física y químicamente diferentes.

Una batería secundaria de litio significa un dispositivo electroquímico fabricado usando un material capaz de intercalar/desintercalar iones de litio como electrodo negativo y un electrodo positivo, e introduciendo un líquido electrolítico orgánico o un líquido electrolítico polimérico entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y produciendo energía eléctrica mediante una reacción de oxidación/reducción cuando los iones de litio se intercalan y desintercalan en el electrodo positivo y el electrodo negativo. Según una realización de la presente invención, la batería secundaria de litio puede ser una batería de litio-azufre que comprende un compuesto de azufre como material activo de electrodo del electrodo positivo.

La presente invención proporciona una batería secundaria de litio y un separador usado en la misma.

La figura 1 es una vista en sección que ilustra una batería (10) secundaria de litio, que tiene una estructura que comprende metal de litio como electrodo (1) negativo y azufre como electrodo (3) positivo, y un separador (5) dispuesto entre los mismos. En el presente documento, está presente un electrolito (no mostrado) en una forma en la que el separador (5) se impregna entre el electrodo (1) negativo y el electrodo (3) positivo.

Cuando se carga y descarga una batería (10) secundaria de litio, se produce polisulfuro de litio en un electrodo positivo provocando una disminución de la capacidad de carga y una disminución de la energía de la batería (10), y se genera dendrita de litio en un electrodo negativo provocando un problema de estabilidad tal como cortocircuito, generación de calor, ignición y exposición de la batería junto con una disminución de la vida útil de la batería. Con el fin de resolver tales problemas, se han propuesto métodos de añadir una nueva composición o formar una capa de recubrimiento adicional sobre los electrodos; sin embargo, no ha podido asegurarse un efecto de aumentar el rendimiento de la batería hasta un nivel objetivo.

En vista de lo anterior, la presente invención propone un separador (5) que tiene una nueva estructura con el fin de resolver tales problemas.

Específicamente, el separador (5) según la presente invención forma una base porosa y una capa de recubrimiento sobre una superficie o ambas superficies de la base porosa. Cuando se forma la capa de recubrimiento sobre una superficie de la base porosa, la capa de recubrimiento puede situarse sobre cualquiera del lado de electrodo (1) negativo o el lado de electrodo (3) positivo, y en la presente invención, la capa de recubrimiento se forma preferiblemente para orientarse hacia el electrodo (3) positivo.

La base porosa que forma el separador (5) permite el transporte de iones de litio entre el electrodo (1) negativo y el electrodo (3) positivo mientras que separa o aísla el electrodo (1) negativo y el electrodo (3) positivo uno del otro. Un separador (5) de este tipo puede formarse con materiales que son porosos, no conductores o aislantes. El separador (5) puede ser un elemento independiente tal como una película.

Específicamente, como base porosa, puede usarse una película polimérica porosa o bien sola, o bien como un material laminado de la misma, o pueden usarse materiales textiles no tejidos porosos habituales tales como materiales textiles no tejidos fabricados de fibra de poli(tereftalato de etileno) o fibra de vidrio de alto punto de fusión; sin embargo, la base porosa no se limita a los mismos.

Un material de la base porosa no está limitado en la presente invención, y pueden usarse materiales habitualmente usados en la técnica. Normalmente, la base porosa puede formarse con uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en poliolefina tal como polietileno o polipropileno, poliéster tal como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) o polietileno-naftaleno, poliamida tal como aramida o nailon, poliacetal, policarbonato, poliimida, polietercetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), poliacrilonitrilo, celulosa, poliparafenileno-benzobisoxazol y poliarilato, o una mezcla de dos o más de los mismos.

La base porosa puede tener un grosor de 3 μm a 100 μm , o de 3 μm a 30 μm . El intervalo de la base porosa no está limitado particularmente al intervalo descrito anteriormente; sin embargo, cuando el grosor es excesivamente más pequeño que el límite inferior descrito anteriormente, disminuyen las propiedades mecánicas y el separador (5) puede dañarse fácilmente durante el uso de la batería. Mientras tanto, los tamaños de los poros presentes en la base porosa y la porosidad tampoco están particularmente limitados, pero pueden ser de desde 0,01 μm hasta 10 μm y desde el 25 % hasta el 85 %, respectivamente.

La capa de recubrimiento formada sobre al menos una superficie de la base porosa realiza la función de resolver los problemas provocados por el polisulfuro de litio, y para ello, comprende tanto óxido de grafeno parcialmente reducido como un polímero conductor de iones de litio.

El óxido de grafeno es una forma de óxido del grafeno, y es un tipo de material de carbono en el que diversos grupos funcionales que incluyen oxígeno tales como epoxi, hidroxilo, lactona, lactol, cetona, éster y ácido carboxílico están dispuestos irregularmente en un esqueleto de red de carbono bidimensional de grafeno. El propio grafeno tiene alta conductividad eléctrica, y con esta propiedad, es difícil usar grafeno en el separador (5) al que se soporta un líquido electrolítico y se transfieren los iones de litio. Aunque el óxido de grafeno tiene una resistencia eléctrica muy alta con una propiedad aislante, los iones de litio pueden migrar fácilmente entre el óxido de grafeno laminado.

Cuando se calienta hasta una determinada temperatura o superior, tal óxido de grafeno tiene una propiedad de descomponerse para dar "óxido de grafeno reducido" (a continuación en el presente documento, rGO), un material de carbono similar al grafeno, mientras que libera espontáneamente gases tales como CO, H₂O o CO₂.

Particularmente, la presente invención es capaz de aumentar la estabilidad y circulación de eficiencia coulombica de una batería mediante el uso de "óxido de grafeno parcialmente reducido" producido calentando óxido de grafeno a de 350 °C a 450 °C en la capa de recubrimiento del separador (5) para adsorber el polisulfuro de litio generado mediante una reacción entre el azufre del electrodo (3) positivo y el litio del electrodo (1) negativo, y de ese modo resolver un problema de reacciones secundarias que se producen sobre la superficie de electrodo (1) negativo debido a un efecto de lanzadera del mismo tal como la reacción con metal de litio para formar una capa de alta resistencia de una capa de SEI a base de sulfuro en la superficie de contacto, o precipitación en la superficie de contacto del electrodo.

Además, al unir el polisulfuro de litio a la capa de recubrimiento del separador (5) y suprimir de ese modo la difusión y migración del polisulfuro de litio al electrodo (1) negativo, se resuelve un problema existente de pérdida de capacidad del azufre provocado por el polisulfuro de litio, y se obtiene una batería de alta capacidad, y se obtiene seguridad incluso con una alta carga de azufre. Además de ello, al unir el polisulfuro de litio, se minimiza el escape a partir de una región de reacción electroquímica del electrodo (3) positivo.

El óxido de grafeno parcialmente reducido proporcionado en la presente invención varía algo dependiendo del método de preparación; sin embargo, está presente un grupo funcional que incluye oxígeno sobre la superficie o en el interior, y están presentes diversos tipos de defectos. Además, dependiendo del método de preparación, normalmente está presente un grupo hidroxilo sobre la superficie y en el interior, y además de ello, puede estar presente un grupo carboxilo, un grupo carbonilo o un grupo epoxi, o pueden estar comprendidos adicionalmente grupos funcionales tales como un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida o un grupo amino. El óxido de grafeno muestra hidrofilia por los grupos funcionales y se dispersa en una disolución acuosa o un disolvente hidrófilo, y se desprende mediante la aplicación de ondas ultrasónicas al mismo, dando como resultado una forma de lámina o escama que tiene un grosor muy pequeño.

Específicamente, el óxido de grafeno parcialmente reducido tiene un grosor de 1 nm a 500 nm, preferiblemente de 1 nm a 100 nm y más preferiblemente de 1 nm a 50 nm, tiene una longitud de 1 μm a 30 μm, puede tener un diámetro de partícula de 0,1 μm a 100 μm y preferiblemente de 1 μm a 30 μm, que pueden controlarse dependiendo del propósito del recubrimiento. Debido a su grosor de un nivel de varios nm, el óxido de grafeno tiene la ventaja de mantener un grosor de nivel nanométrico incluso cuando se lamina en varias capas. Debido a un pequeño grosor de nivel nanométrico de este tipo, el óxido de grafeno tiene propiedades flexibles, se lamina fácilmente sobre la base porosa y, debido a sus propiedades hidrófilas, tiene una excelente fuerza adhesiva con respecto al separador (5), y no se separa fácilmente durante el recubrimiento o durante el funcionamiento.

Además, el óxido de grafeno parcialmente reducido según una realización de la presente invención puede comprender un átomo de oxígeno en del 1 % al 30 %, preferiblemente en del 2 % al 20 % y lo más preferiblemente en del 3 % al 17 % con respecto al total del óxido de grafeno parcialmente reducido a través del tratamiento térmico.

Cuando la composición de átomos de oxígeno es menor que el intervalo mencionado anteriormente, el óxido de grafeno se reduce excesivamente y muestra propiedades de grafeno no oxidado, lo que disminuye la capacidad de adsorción de polisulfuro de litio. Cuando la composición de átomos de oxígeno es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, un efecto de aumentar el rendimiento de la batería en un electrodo de alta carga es insignificante cuando se usa éste en el separador de una batería secundaria de litio, y por tanto, la composición de átomos de oxígeno se controla apropiadamente dentro del intervalo mencionado anteriormente.

Incluso cuando se resuelven los problemas provocados por el polisulfuro de litio, el óxido de grafeno que tiene un efecto de este tipo ha tenido un nuevo problema de ralentizar la velocidad de transferencia de iones de litio cuando se usa realmente como separador (5) debido a las propiedades de estructura de placa del óxido de grafeno.

Dicho de otro modo, cuando el óxido de grafeno que tiene un grosor de nivel nanométrico se lamina solo sobre el separador (5), se obtiene laminación a un alto nivel, y el óxido de grafeno no forma un nivel suficiente de canales para transportar iones de litio, lo que dificulta la transferencia de iones de litio. Dicho de otro modo, cuando se usa un electrolito líquido, es necesario que el separador (5) esté presente en un estado suficientemente impregnado (humectado) por el electrolito líquido con el fin de que los iones de litio pasen a través del separador (5) y se transporten al electrodo (3) positivo y al electrodo (1) negativo. Es difícil que los iones de litio pasen verticalmente

con respecto a la dirección de longitud del óxido de grafeno, y se transportan a través de una trayectoria de difusión de iones de litio entre el óxido de grafeno laminado. En el presente documento, cuando el óxido de grafeno con estructura de placa se lamina en alta densidad, no puede asegurarse fácilmente la trayectoria, o los iones de litio se transportan a través de la trayectoria después de moverse horizontalmente con respecto a la dirección de longitud de manera que la trayectoria de transporte de iones de litio puede volverse más larga de lo necesario, lo que provoca un problema de ralentizar la velocidad de transferencia de iones de litio. La velocidad de transferencia de iones de litio ralentizada aumenta la impedancia en el interior de una batería, así como da como resultado una baja conductividad de iones de litio que, en última instancia, provoca un problema de disminuir el rendimiento de la batería (es decir, la capacidad específica).

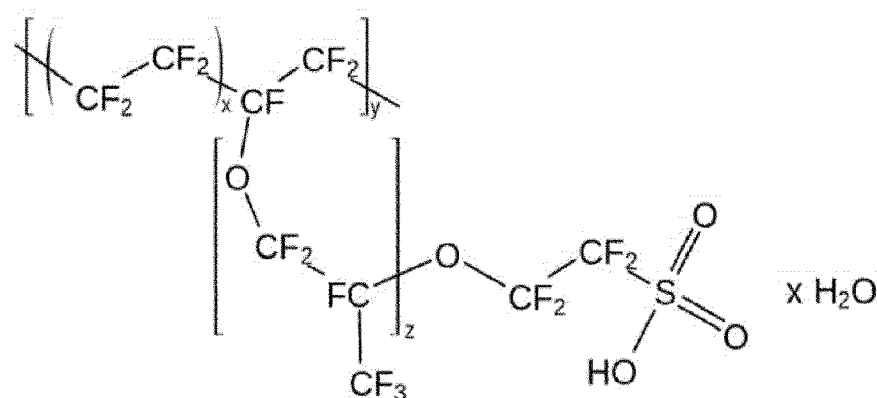
En vista de lo anterior, la presente invención usa el óxido de grafeno parcialmente reducido que se mezcla con un polímero conductor de iones de litio con el fin de resolver los problemas provocados cuando se usa el óxido de grafeno parcialmente reducido solo.

Con el fin de mezclarse con óxido de grafeno, es necesario que se seleccionen materiales capaces de asegurar fácilmente una trayectoria de difusión de iones de litio y aumentar la conductividad de iones de litio sin afectar a la adsorción de polisulfuro de litio obtenida por el óxido de grafeno.

El polímero conductor de iones de litio según la presente invención comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en poliuretano, Nafion sustituido con litio (Nafion litiado), poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), polisiloxano, y poliestireno. Entre estos, en la presente invención puede usarse preferiblemente Nafion sustituido con litio (Nafion litiado).

El polímero de Nafion sustituido con litio (Nafion litiado) es un polímero que tiene una forma que comprende iones de litio en el Nafion (nombre comercial, Du Pont), un copolímero de un polímero de flúor a base de tetrafluoroetileno sulfonado, y significa una forma que comprende iones Li^+ en lugar de protones del grupo ácido sulfónico en una estructura de fórmula química tal como se muestra a continuación.

[Fórmula química 1]



Al mezclar el óxido de grafeno parcialmente reducido y el polímero conductor de iones de litio tal como antes, puede asegurarse fácilmente la trayectoria de transferencia de iones de litio, y los iones de litio se transfieren fácilmente a través de la misma, y pueden resolverse suficientemente los problemas que se han producido cuando se usa óxido de grafeno solo.

Además, el óxido de grafeno parcialmente reducido y el polímero conductor de iones de litio usados como material de capa de recubrimiento según la presente invención tienen hidrofilia, y el óxido de grafeno parcialmente reducido de la presente invención tiene una forma porosa al experimentar expansión térmica en el procedimiento de tratamiento térmico y, por tanto, se obtiene una alta humectabilidad cuando se usa un disolvente hidrófilo como líquido electrolítico que transfiere eficazmente los iones de litio al lado de capa de metal de litio. Por consiguiente, los iones de litio pueden transferirse uniformemente al electrodo negativo. Como resultado, se obtienen excelentes propiedades de la batería sin un cortocircuito de la batería dado que los iones de litio se transfieren eficazmente, y se obtienen excelentes propiedades de carga y descarga sin el aumento de resistencia incluso con la formación de capa de recubrimiento.

Con el fin de asegurar suficientemente los efectos mencionados anteriormente, la capa de recubrimiento según la presente invención limita la razón de contenido del óxido de grafeno parcialmente reducido y el polímero conductor de iones de litio, y el grosor de la capa de recubrimiento.

Específicamente, el óxido de grafeno parcialmente reducido:polímero conductor de iones de litio están presentes en

la capa de recubrimiento en una razón en peso de 1:10 a 1:15 en la capa de recubrimiento. Cuando el contenido del óxido de grafeno parcialmente reducido es bajo (o el contenido del polímero conductor de iones de litio es excesivo), pueden no resolverse suficientemente los problemas provocados por el polisulfuro de litio. Por otro lado, cuando el contenido del polímero conductor de iones de litio es bajo (o el contenido del óxido de grafeno parcialmente reducido es excesivo), existe un problema de que es difícil la penetración de un líquido electrolítico.

Además, el grosor de la capa de recubrimiento está en un intervalo que no aumenta la resistencia interna de una batería mientras que asegura los efectos descritos anteriormente, y puede ser de desde 50 nm hasta 20 μm . Preferiblemente, el grosor puede ser de desde 100 nm hasta 10 μm y más preferiblemente desde 200 nm hasta 3 μm . Cuando el grosor es menor que el intervalo mencionado anteriormente, pueden no realizarse las funciones como capa de recubrimiento, y cuando el grosor es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, por otro lado, pueden proporcionarse propiedades interfaciales estables; sin embargo, puede provocarse un aumento de la resistencia interna cuando se fabrica una batería debido a un aumento de la resistencia interfacial inicial.

Tal como se describió anteriormente, la capa de recubrimiento puede formarse sobre una superficie o ambas superficies del separador (5), y con el fin de aumentar un efecto de adsorción de polisulfuro de litio, puede formarse para orientarse hacia el electrodo (3) positivo.

Un método para preparar el separador (5) presentado en la presente invención no está particularmente limitado en la presente invención, y los expertos en la técnica pueden usar métodos conocidos o diversos métodos que modifican estos métodos.

Como un método, se prepara una disolución de recubrimiento que incluye el óxido de grafeno parcialmente reducido y el polímero conductor de iones de litio en un disolvente, y luego se recubre al menos una superficie de una base porosa con la disolución de recubrimiento y luego se seca.

Como otro método, se recubre un sustrato con la disolución de recubrimiento, y luego se seca para preparar una capa de recubrimiento, y se transfiere o lamina la capa de recubrimiento sobre una base porosa para preparar el separador (5).

Como disolvente puede usarse cualquier disolvente siempre que sea capaz de dispersar suficientemente el óxido de grafeno parcialmente reducido y el polímero conductor de iones de litio. Como un ejemplo, el disolvente puede ser un disolvente mixto de agua y alcohol, o una mezcla de uno o más disolventes orgánicos, y en este caso, el alcohol puede ser un alcohol inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y preferiblemente metanol, etanol, propanol, isopropanol, y similares. Como disolvente orgánico, pueden usarse disolventes polares tales como dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO), o disolventes apróticos tales como acetonitrilo, acetato de etilo, acetato de metilo, fluoroalcano, pentano, 2,2,4-trimetilpentano, decano, ciclohexano, ciclopentano, diisobutileno, 1-penteno, 1-clorobutano, 1-cloropentano, o-xileno, diisopropil éter, 2-cloropropano, tolueno, 1-cloropropano, clorobenceno, benceno, dietil éter, sulfuro de dietilo, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, anilina, dietilamina, éter, tetracloruro de carbono y tetrahidrofurano (THF). Preferiblemente, puede usarse agua o un disolvente mixto de agua y un alcohol inferior.

El disolvente puede incluirse en un nivel que tiene una concentración capaz de facilitar el recubrimiento, y el contenido específico varía dependiendo del método de recubrimiento y del aparato. Como un ejemplo, la disolución de recubrimiento puede prepararse dispersando cada uno del óxido de grafeno parcialmente reducido y el polímero conductor de iones de litio en un disolvente y mezclando el resultante, y en el presente documento, el recubrimiento se realiza después de ajustar la concentración de disolución de recubrimiento final para que esté en un intervalo del 0,001 % en peso al 30 % en peso (contenido de sólidos).

Según una realización de la presente invención, el óxido de grafeno parcialmente reducido puede estar presente en la capa de recubrimiento en una cantidad de 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, preferiblemente de 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y lo más preferiblemente de 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ con respecto al área total del separador.

Cuando la cantidad de recubrimiento del óxido de grafeno parcialmente reducido es menor que el intervalo mencionado anteriormente, puede disminuir la capacidad de adsorción de polisulfuro de litio, y que la cantidad de recubrimiento sea mayor que el intervalo mencionado anteriormente tiene la desventaja de disminuir la conductividad de iones de litio o dificultar la penetración de líquido electrolítico, y por tanto, la cantidad de recubrimiento se selecciona apropiadamente dentro del intervalo mencionado anteriormente.

El sustrato puede ser un sustrato separable cuando se usa un método tal como transferencia, es decir, un sustrato de vidrio o un sustrato de plástico. En el presente documento, el sustrato de plástico no está particularmente limitado en la presente invención, y puede usarse poliarilato, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), polisilano, polisiloxano, polisilazano, polietileno, policarbosilano, poli(acrilato), poli(met)acrilato, poli(acrilato de metilo), poli((met)acrilato de metilo), poli(acrilato de etilo), un copolímero olefínico cíclico, poli((met)acrilato de etilo), un polímero olefínico cíclico, polipropileno, poliimida, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(acetal), polieteretercetona,

poliestersulfona, politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), un polímero de perfluoroalquilo, y similares.

Según sea necesario, para una dispersión uniforme pueden aplicarse ondas ultrasónicas a la disolución de recubrimiento preparada para el recubrimiento. La dispersibilidad del óxido de grafeno parcialmente reducido y el polímero conductor de iones de litio en la disolución puede aumentarse cuando se incluye además molienda con ondas ultrasónicas, y puede prepararse una capa de recubrimiento que tiene propiedades más uniformes.

El recubrimiento en esta etapa no está particularmente limitado, y puede usarse cualquier método de recubrimiento en húmedo conocido. Como un ejemplo, pueden incluirse un método de dispersión uniforme usando una rasqueta y similar, métodos tales como fundición a presión, recubrimiento con coma, serigrafía y recubrimiento por filtración a vacío, y similares.

Luego, se realiza un procedimiento de secado para eliminar el disolvente después del recubrimiento. El procedimiento de secado se realiza a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficientes para eliminar suficientemente el disolvente, y las condiciones pueden variar dependiendo del tipo de disolvente y no están particularmente limitadas en la presente invención. Como un ejemplo, el secado puede realizarse en un horno de vacío a de 30 °C a 200 °C, y como método de secado, pueden usarse métodos de secado tales como secado por aire templado, aire caliente o viento de baja humedad, o secado a vacío. El tiempo de secado no está particularmente limitado; sin embargo, el secado se realiza normalmente en un intervalo de 30 segundos a 24 horas.

Al controlar la concentración de la disolución de recubrimiento según la presente invención, o el número de recubrimientos, puede controlarse el grosor de recubrimiento de la capa de recubrimiento finalmente recubierta.

Además, la capa de recubrimiento según la presente invención comprende además una sal de litio con el fin de transferir fluidamente los iones de litio.

La sal de litio no está particularmente limitada en la presente invención, y puede usarse cualquiera siempre que sea capaz de usarse en baterías secundarias de litio conocidas. Los ejemplos específicos de la sal de litio pueden incluir LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN, LiC(CF₃SO₂)₃, (CF₃SO₂)₂NLi, (FSO₂)₂NLi, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, tetrafenilborato de litio, imiduro de litio, y similares, y preferiblemente puede incluirse bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio (LiTFSI) representado por (CF₃SO₂)₂NLi o bis(fluorosulfonil)imiduro de litio (LiFSI) representado por (FSO₂)₂NLi.

Un polímero conductor de iones y una sal de litio de este tipo se usan preferiblemente en el 10 % en peso o menos en el 100 % en peso de la composición de capa de recubrimiento.

El separador (5) provisto de la capa de recubrimiento tal como se describió anteriormente puede usarse preferiblemente en una batería secundaria de litio tal como se ilustra en la figura 1.

Una batería secundaria de litio de este tipo resuelve los problemas provocados por el polisulfuro de litio y mejora los problemas de disminución de capacidad y disminución de vida útil en la batería secundaria de litio, y por consiguiente, puede usarse como batería secundaria de litio que tiene propiedades de vida útil mejoradas, además de obtener electrodos de alta capacidad y alta carga, y que tiene alta estabilidad sin posibilidad de explosión e incendio.

El electrodo positivo, el electrodo negativo y el líquido electrolítico proporcionados en la batería secundaria de litio se describen tal como sigue.

El electrodo positivo tiene una forma de laminación de un material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin inducir cambios químicos en una batería, y por ejemplo, pueden usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, aluminio o acero inoxidable cuya superficie está tratada con carbono, níquel, titanio, plata y similares, o similares.

El material activo de electrodo positivo puede comprender azufre elemental (S₈), compuestos de la serie del azufre o mezclas de los mismos, y estos se combinan con un conductor cuando se usan dado que un material de azufre solo no tiene conductividad eléctrica. Específicamente, el compuesto de la serie del azufre puede ser Li₂Sn (n≥1), un compuesto de organoazufre, un polímero de carbono-azufre ((C₂S_x)_n: x=2,5 ~ 50, n≥2), o similares.

El conductor se usa para aumentar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo. Un conductor de este tipo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin inducir cambios químicos en la batería correspondiente, y por ejemplo, puede usarse grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de

lámpara o negro térmico; fibras conductoras tales como fibra de carbono o fibra de metal; carbono fluorado; polvo de metal tal como polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como óxido de zinc o titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; derivados de polifenileno, y similares.

El electrodo positivo puede incluir además un aglutinante para la unión del material activo de electrodo positivo y el conductor y para la unión sobre el colector de corriente. El aglutinante puede comprender una resina termoplástica o una resina termoendurecible. Por ejemplo, puede usarse polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), caucho de estireno-butadieno, un copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquil vinil éter, un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno, un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, un policlorotrifluoroetileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-pentafluoropropileno, un copolímero de propileno-tetrafluoroetileno, un copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno-tetrafluoroetileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-perfluorometil vinil éter-tetrafluoroetileno, un copolímero de etileno-ácido acrílico, y similares, o bien solos o bien como una mezcla; sin embargo, el aglutinante no se limita a los mismos, y pueden usarse todos aquellos capaces de usarse como aglutinante en la técnica.

Un electrodo positivo de este tipo puede prepararse usando métodos habituales, y específicamente, puede prepararse recubriendo un colector de corriente con una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo preparada mezclando un material activo de electrodo positivo, un conductor y un aglutinante en un disolvente orgánico o agua y secando el resultado, y selectivamente, moldeando por compresión el resultado sobre el colector de corriente para aumentar la densidad del electrodo. En el presente documento, como disolvente orgánico, se usan preferiblemente aquellos capaces de dispersar uniformemente el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el conductor, y evaporarse fácilmente. Específicamente, pueden incluirse acetonitrilo, metanol, etanol, tetrahidrofurano, alcohol isopropílico, y similares.

El electrodo negativo puede tener una forma de laminación de un material activo de electrodo negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo. El colector de corriente de electrodo negativo puede no incluirse cuando sea necesario.

En el presente documento, el colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin comprender cambios químicos en una batería, y por ejemplo, pueden usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie está tratada con carbono, níquel, titanio, plata y similares, aleaciones de aluminio-cadmio, o similares. Además, como forma, pueden usarse diversas formas tales como películas con/sin irregularidades microscópicas formadas sobre la superficie, láminas, hojas, redes, cuerpos porosos, espumas y materiales textiles no tejidos.

La capa de metal de litio puede ser metal de litio o una aleación de litio. En el presente documento, la aleación de litio comprende elementos capaces de alearse con el litio, y el elemento puede ser Si, Sn, C, Pt, Ir, Ni, Cu, Ti, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, Co, o una aleación de los mismos.

La capa de metal de litio puede ser una lámina u hoja, y en algunos casos puede tener una forma de deposición o recubrimiento de metal de litio o aleación de litio sobre un colector de corriente usando un procedimiento en seco, o puede tener una forma de deposición o recubrimiento de metal y aleación particulados usando un procedimiento en húmedo.

El líquido electrolítico de la batería secundaria de litio es un líquido electrolítico que contiene sal de litio, y puede ser un líquido electrolítico acuoso o no acuoso, es preferiblemente un electrolito no acuoso formado con un líquido electrolítico de disolvente orgánico no acuoso y una sal de litio. Además de ello, puede incluirse un electrolito sólido orgánico, un electrolito sólido inorgánico, o similar; sin embargo, el líquido electrolítico no se limita a los mismos.

Los ejemplos del disolvente orgánico no acuoso pueden comprender disolventes orgánicos apróticos tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, tetrahidroxifurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxano, dietil éter, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo o propionato de etilo.

En el presente documento, como disolvente no acuoso se usa un disolvente a base de éter similar al disolvente de la capa protectora de electrodo de la presente invención, y los ejemplos del mismo pueden comprender tetrahidrofurano, óxido de etileno, 1,3-dioxolano, 3,5-dimetilisoxazol, 2,5-dimetilfurano, furano, 2-metilfurano, 1,4-oxano, 4-metildioxolano, y similares.

La sal de litio es un material disuelto favorablemente en el electrolito no acuoso, y los ejemplos de la misma pueden incluir LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li,

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, tetrafenilborato de litio, imiduro de litio, y similares.

La forma de la batería (10) secundaria de litio descrita anteriormente no está particularmente limitada, y los ejemplos de la misma pueden comprender un tipo de rollo de gelatina, un tipo de apilamiento, un tipo de apilamiento-plegamiento (que comprende un tipo de apilamiento-plegamiento en Z) o un tipo de laminación-apilamiento, y puede ser preferiblemente un tipo de apilamiento-plegamiento.

Después de preparar un conjunto de electrodos que tiene tal electrodo (3) positivo, el separador (5) y el electrodo (1) negativo tal como se laminaron de manera consecutiva anteriormente, se sitúa el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se inyecta el líquido electrolítico en la parte superior de la carcasa, y se sella el resultado con una placa de tapa y una junta y luego se ensambla para fabricar la batería (10) secundaria de litio.

La batería (10) secundaria de litio puede dividirse en un tipo cilindro, un tipo cuadrado, un tipo botón, un tipo bolsa, y similares, y dependiendo del tamaño, puede dividirse en un tipo masivo y un tipo película delgada. Las estructuras y los métodos de fabricación de estas baterías se conocen ampliamente en la técnica y, por tanto, no se incluyen descripciones detalladas de los mismos.

La batería (10) secundaria de litio según la presente invención es una batería de alta capacidad y alta carga, y puede usarse como fuente de alimentación de dispositivos que requieren tales propiedades. Los ejemplos específicos del dispositivo pueden comprender herramientas eléctricas que funcionan mediante la recepción de energía eléctrica por un motor de batería; vehículos eléctricos que comprenden vehículos eléctricos (EV), vehículos híbridos eléctricos (HEV), vehículos híbridos eléctricos enchufables (PHEV), y similares; vehículos eléctricos de dos ruedas que comprenden bicicletas eléctricas, escúteres eléctricos, y similares; carritos de golf eléctricos; sistemas para el almacenamiento de energía, y similares, pero no se limitan a los mismos.

A continuación en el presente documento, se describen ejemplos, ejemplos comparativos y ejemplos experimentales con el fin de iluminar los efectos de la presente invención. Sin embargo, las siguientes descripciones son sólo un ejemplo sobre el contenido y los efectos de la presente invención, y el alcance de un derecho y los efectos de la presente invención no se limitan a las mismas.

[Ejemplo]

Ejemplo 1

(1) Preparación del separador

Como base porosa, se preparó una película de polietileno (porosidad: 50 %) que tenía un grosor de 20 μm .

Después de mezclar una dispersión acuosa de óxido de grafeno parcialmente reducido (contenido de átomos de oxígeno en el grafeno: 15 %) (concentración: 0,002 % en peso) tratada térmicamente a 400 °C y una dispersión acuosa de Nafion litiado (Du Pont) (concentración: 0,25 mg/ml), se les aplicaron ondas ultrasónicas durante 8 horas para preparar una disolución de recubrimiento (razón en peso de óxido de grafeno parcialmente reducido:Nafion litiado=1:12,5).

Se vertió la disolución de recubrimiento sobre la base porosa, y se filtró a vacío el resultado para formar una capa de recubrimiento en 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ sobre una superficie que estaba orientada hacia un electrodo positivo de la base porosa. Se secó el resultado durante 24 horas a 70 °C para preparar un separador. En el presente documento, se midió que la capa de recubrimiento tenía un grosor de aproximadamente 0,4 $\mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$.

(2) Batería secundaria de litio

Se mezclaron carbono conductor que tenía conductividad eléctrica y azufre en una razón en peso de carbono conductor:azufre (% en peso) de 30:70 (21 g:49 g) a través de un procedimiento de molienda con bolas para obtener un material compuesto de azufre-carbono. Se preparó una suspensión de material activo de electrodo positivo en una composición de un material activo de electrodo positivo que comprendía el material compuesto (70,0 g), Super-P (20,0 g) como conductor, poli(fluoruro de vinilideno) (10,0 g) como aglutinante y N-metil-2-pirrolidona (500 g) como disolvente, con respecto al peso total de la suspensión de material activo de electrodo positivo, y se recubrió un colector de corriente de aluminio con la suspensión para preparar un sitio activo de electrodo positivo.

Con el electrodo positivo, se usó una lámina de litio que tenía un grosor de aproximadamente 40 μm como electrodo negativo, y como líquido electrolítico, se usó una concentración 1 M de disolución de mezcla de dimetoxietano:dioxolano con $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ disuelto (razón en volumen=1:1), y se usó el separador para fabricar una batería secundaria de litio.

Ejemplo 2

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la capa de recubrimiento se formó sobre la base porosa en $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, dos veces la cantidad de recubrimiento en comparación con el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se formó la capa de recubrimiento, y como separador se usó la propia base porosa.

Ejemplo comparativo 2

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque como capa de recubrimiento se usó óxido de grafeno parcialmente reducido solo.

Ejemplo comparativo 3

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque como capa de recubrimiento se usó Nafion litiado solo.

Ejemplo experimental 1

Se hizo funcionar cada una de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos en unas condiciones de carga/descarga de $0,1 \text{ C}/0,1 \text{ C}$ (2,5 ciclos) y $0,2 \text{ C}/0,2 \text{ C}$. Se midió la capacidad de carga y descarga iniciales, y después de realizar 25 ciclos, se identificó un cambio en la capacidad.

La figura 2 es un gráfico que muestra las propiedades de vida útil de las baterías secundarias de litio fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3. Cuando se examina la figura 2, se observó que la batería del ejemplo 1 tenía una mayor tasa de retención de capacidad con respecto a la carga y descarga iniciales y mostraba un efecto de mejora de la capacidad, y tenía una tasa de retención de capacidad superior en comparación con el ejemplo comparativo 1 sin formación de capa de recubrimiento, el ejemplo comparativo 2 con el recubrimiento de sólo una capa de recubrimiento de óxido de grafeno reducido, o el ejemplo comparativo 3 con el recubrimiento de sólo un polímero de Nafion litiado.

La figura 3 es un gráfico que muestra la capacidad de carga y descarga iniciales de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1. Cuando se hace referencia a la figura 3, se observó que la batería del ejemplo 1 que tenía una capa de recubrimiento según la presente invención tenía una mayor capacidad de descarga inicial en comparación con la batería del ejemplo comparativo 1 no provista de la capa de recubrimiento.

La figura 4 es un gráfico que muestra las propiedades de vida útil de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1. Cuando se examina la figura 4, se observó que la batería del ejemplo 1 mostraba una mayor tasa de retención de capacidad en comparación con la batería del ejemplo comparativo 1 sin formación de capa de recubrimiento, y la batería del ejemplo 2 que usaba dos veces la cantidad de recubrimiento tenía excelentes propiedades de vida útil con una vida útil aumentada en aproximadamente dos veces mientras que tenía un nivel de tasa de retención de capacidad similar (hágase referencia a la figura 3).

A partir de tales resultados, se observó que, mediante la capa de recubrimiento proporcionada en la presente invención, pueden garantizarse propiedades de alta capacidad de carga y descarga iniciales y excelentes propiedades de vida útil a través de la adsorción de polisulfuro de litio cuando se acciona una batería secundaria de litio.

[Números de referencia]

10: Batería secundaria de litio

1: Electrodo negativo

3: Electrodo positivo

5: Separador

REIVINDICACIONES

1. Separador para una batería secundaria de litio que comprende:

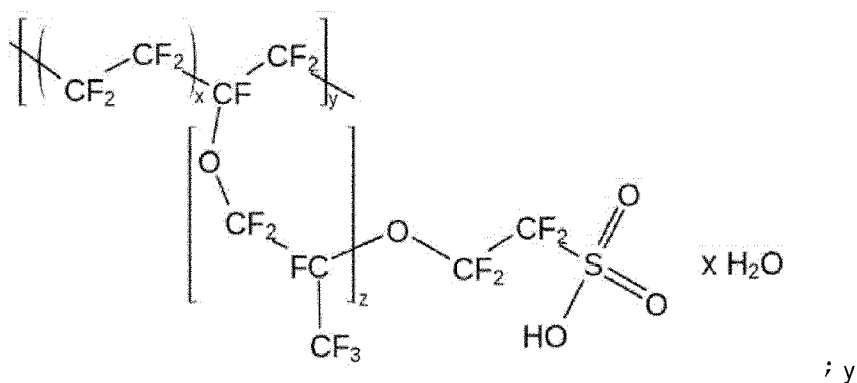
una base porosa; y

una capa de recubrimiento formada sobre al menos una superficie de la base porosa,

en el que la capa de recubrimiento comprende óxido de grafeno parcialmente reducido y un polímero conductor de iones de litio;

en el que el polímero conductor de iones de litio comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en poliuretano, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), polisiloxano, poliestireno y un polímero sustituido con litio, en el que el polímero sustituido con litio es un copolímero de fórmula química 1 que comprende iones Li^+ en lugar de protones del grupo ácido sulfónico:

[Fórmula química 1]



en el que el óxido de grafeno parcialmente reducido y el polímero conductor de iones de litio están presentes en la capa de recubrimiento en una razón en peso de 1:10 a 1:15.

2. Separador según la reivindicación 1, en el que la base porosa tiene un grosor de 3 μm a 100 μm .

3. Separador según la reivindicación 1, en el que la base porosa comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliamida, poliacetal, policarbonato, poliimida, polietercetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polietileno-naftaleno, politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), poliacrilonitrilo, celulosa, poliparafenileno-benzobisoxazol y poliarilato.

4. Separador según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento tiene un grosor de 50 nm a 20 μm .

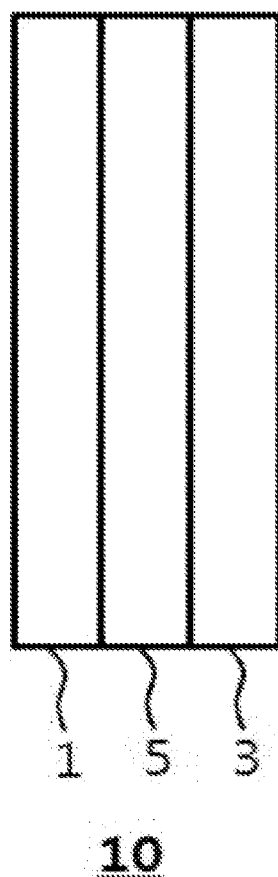
5. Separador según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento tiene un grosor de 100 nm a 10 μm .

6. Batería secundaria de litio que comprende el separador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

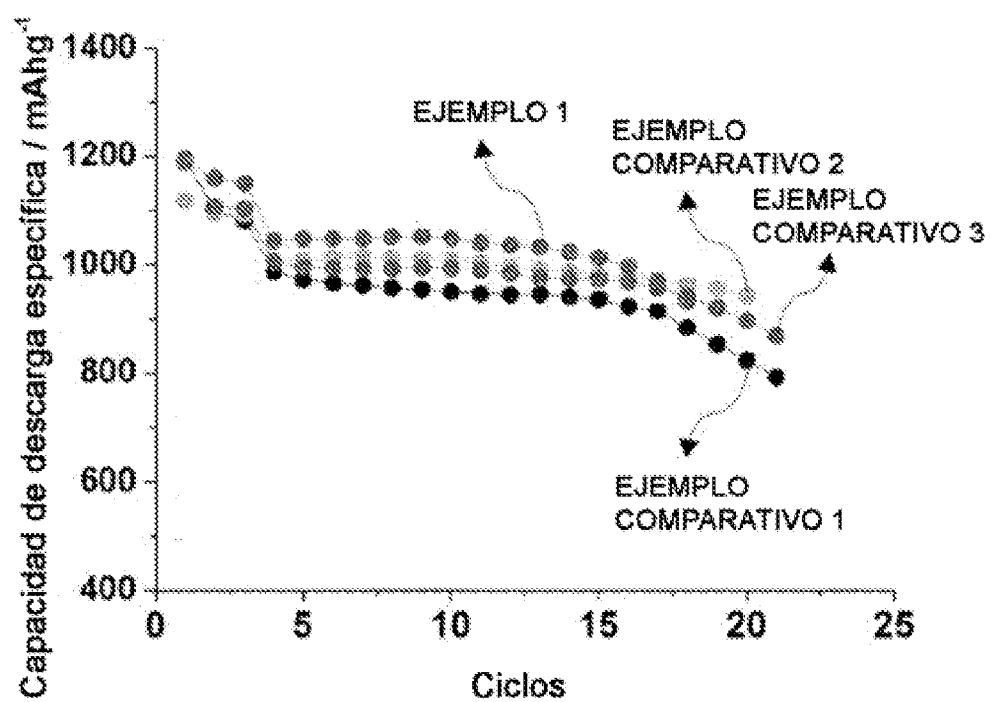
7. Batería secundaria de litio según la reivindicación 6, que comprende un compuesto de azufre en un electrodo positivo.

8. Batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en la que la capa de recubrimiento del separador se forma para orientarse hacia un electrodo positivo de la batería secundaria de litio.

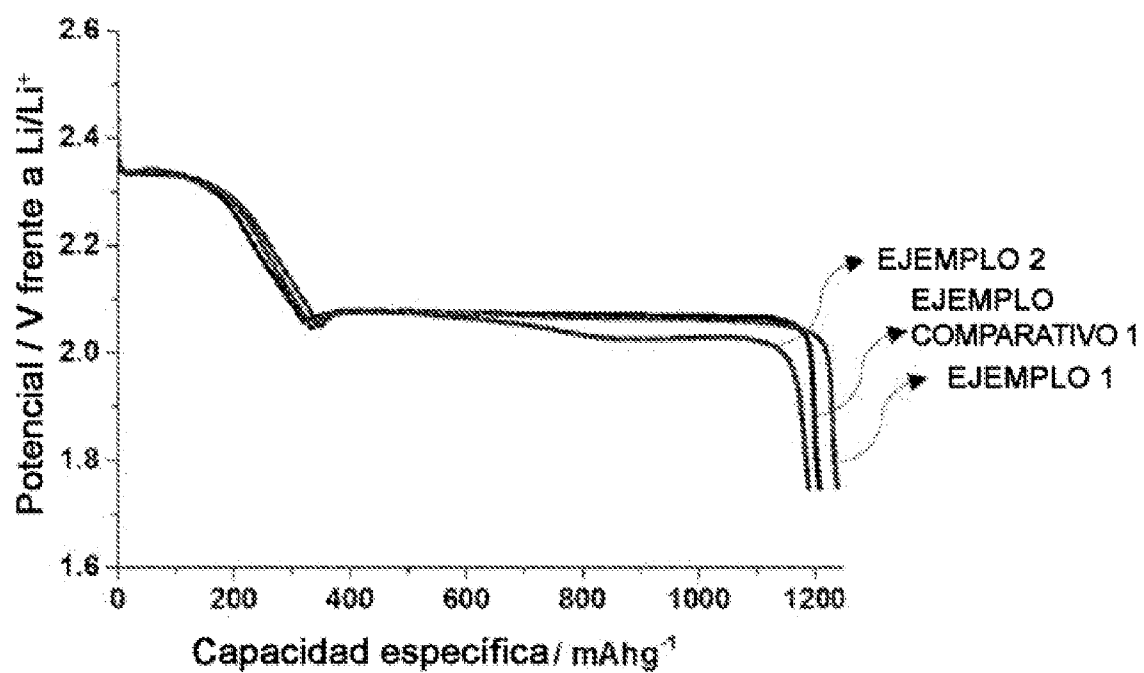
[Figura 1]



[Figura 2]



[Figura 3]



[Figura 4]

