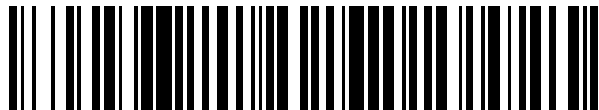


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 942 009**

51 Int. Cl.:

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2019 PCT/KR2019/009243**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2020 WO20027495**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2019 E 19845240 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2023 EP 3739675**

54 Título: **Electrodo de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

30.07.2018 KR 20180088273

24.07.2019 KR 20190089820

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

29.05.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIM, KIHYUN;
KIM, KYUNG OH y
HA, YEYOUNG**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 942 009 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

Electrodo de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 Campo técnico

Esta solicitud reivindica los beneficios de las prioridades basadas en la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0088273, presentada el 30 de julio 2018 y la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0089820, presentada el 24 de julio de 2019.

10 La presente invención se refiere a un electrodo de litio que tiene unas características de vida útil mejoradas y una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

15 Antecedentes de la técnica

Hasta una fecha reciente, ha habido un gran interés en desarrollar baterías con altas densidades de energía utilizando litio como electrodo negativo. Por ejemplo, en comparación con otros sistemas electroquímicos con un electrodo negativo de carbono con litio insertado y un electrodo de níquel o cadmio que reducen la densidad de energía de la batería aumentando el peso y el volumen del electrodo negativo debido a la presencia del material no electroactivo, puesto que el metal de litio tiene características de bajo peso y alta capacidad, el metal de litio ha atraído mucha atención como material activo de electrodo negativo para baterías electroquímicas. El electrodo negativo o los electrodos negativos de metal de litio que comprenden principalmente metal de litio, proporcionan la oportunidad de construir una batería que es más ligera y tiene una densidad de energía más alta que la batería, tal como una batería de iones de litio, hidruro de metal de níquel o níquel-cadmio. Estas características son muy deseables para baterías de dispositivos electrónicos portátiles, tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles, donde se paga más por un valor de peso más bajo.

Las baterías de iones de litio convencionales tienen una densidad de energía de 700 wh/l usando grafito como electrodo negativo y óxido de cobalto y litio (LCO) como electrodo positivo. Sin embargo, en los últimos años, los campos que requieren alta densidad de energía se están expandiendo y, por tanto, existe una necesidad continua de aumentar la densidad de energía de una batería de iones de litio. Por ejemplo, incluso para aumentar el kilometraje de un automóvil eléctrico con una sola carga a más de 500 km, se requiere un aumento en la densidad de energía.

35 Para aumentar la densidad de energía de la batería de iones de litio, el uso de electrodos de litio está aumentando. Sin embargo, existe el problema de que el metal de litio es difícil de manipular en el procedimiento porque es altamente reactivo y difícil de manipular.

Si se usa metal de litio como electrodo negativo de una batería secundaria de litio, el metal de litio reacciona con impurezas tales como electrolitos y agua o disolventes orgánicos, sales de litio y similares para formar una capa de pasivación (interfase sólido-electrolito: SEI). Una capa de pasivación de este tipo provoca diferencias de densidad de corriente localizadas para promover la formación de dendritas por el metal de litio durante la carga, y las dendritas crecen de manera gradual durante la carga/descarga, provocando de ese modo un cortocircuito interno entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. Además, la dendrita tiene una parte mecánicamente débil (cuello de botella) y, por tanto, forma litio inerte (litio muerto) que pierde contacto eléctrico con el colector de corriente durante la descarga, reduciendo de ese modo la capacidad de la batería, acortando la vida útil del ciclo y afectando negativamente a la estabilidad de la batería.

Para mejorar los problemas del electrodo negativo de metal de litio tal como se describió anteriormente, se ha desarrollado un electrodo negativo de metal de litio con una capa protectora que tiene diversas composiciones o formas.

La publicación de patente coreana n.º 2018-0041086 se refiere a una capa protectora formada aplicando una suspensión que contiene un copolímero a un electrodo negativo de metal de litio. Como comonomero para formar el copolímero, se ilustra perfluoro-2,2-dimetil-1,3-dioxol (PDD) o perfluoro-2-metilen-4-metil-1,3-dioxolano (PMD). El electrodo negativo de metal de litio sobre el que se forma la capa protectora que incluye el copolímero puede impedir la formación de la dendrita, pero tiene el problema de que no es fácil distribuir los iones Li⁺ de manera uniforme sobre la superficie del electrodo y formar de manera eficaz la capa de SEI para lograr una uniforme deposición y disolución de metal de litio para mejorar el rendimiento de la batería.

Además, la publicación de patente coreana n.º 2002-0091748 divulga una membrana protectora para inhibir la formación de dendrita sobre la superficie de un electrodo negativo de metal de litio, que contiene un polímero que contiene flúor. Sin embargo, debido a la membrana protectora, la función de distribuir de manera uniforme los iones Li⁺ sobre la superficie del electrodo, formar de manera eficaz la capa de SEI, y en particular, impedir el fenómeno de lanzadera debido al polisulfuro formado sobre el electrodo positivo cuando se aplica a una batería secundaria de litio-azufre, es insuficiente.

Tal como se describió anteriormente, hasta la fecha, se han realizado investigaciones sobre el desarrollo de una capa protectora para impedir el crecimiento de la dendrita de metal de litio en una batería que usa un electrodo negativo de metal de litio, pero los resultados de las investigaciones sobre la capa protectora que permite el rendimiento total de la batería son insuficientes.

Por tanto, para mejorar el rendimiento de la batería en la batería que usa metal de litio como electrodo negativo, es urgente desarrollar un electrodo negativo de metal de litio que tenga una capa protectora formada sobre el mismo, lo que permite una distribución uniforme de los iones Li^+ sobre la superficie de electrodo y la formación eficaz de una capa de SEI, y puede impedir el fenómeno de lanzadera debido al polisulfuro formado en el electrodo positivo cuando se aplica a una batería secundaria de litio-azufre.

El documento de patente 3 divulga un electrodo negativo para baterías secundarias de litio que tienen una doble capa protectora. Más específicamente, se refiere a un electrodo negativo para baterías secundarias de litio que tiene una capa protectora polimérica y una capa protectora a base de carbono, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

El documento no de patente 1 divulga una estrategia de injerto de revestimiento para baterías de metal de litio que estabiliza la interfase metal de Li-electrolito líquido recubriendo la superficie de metal de Li con poli((N-2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida), una capa de polímero química y electroquímicamente activa. Según este documento, esta capa, compuesta por grupos éter cíclico con una cadena principal policíclica rígida, sirve como revestimiento de polímero injertado sobre el ánodo de metal de Li no sólo para incorporar componentes poliméricos a base de éter en la interfase sólido-electrolito (SEI), sino también para acomodar la deposición/disolución de Li bajo el revestimiento en una manera libre de dendrita/musgo.

Documentos de la técnica anterior

(Documento de patente 1) Publicación de patente coreana n.º 2018-0041086.

(Documento de patente 2) Publicación de patente coreana n.º 2002-0091748.

(Documento de patente 3) KR20180036600

(Documento no de patente 1) Journal of the American Chemical Society, 2017, 139, 43, páginas 15288 – 15291

Divulgación

Problema técnico

Como resultado de diversos estudios para resolver los problemas anteriores, los presentes inventores han confirmado que formando una capa protectora sobre el electrodo de litio mientras que se usa un copolímero que contiene un grupo funcional acetal y un grupo funcional a base de flúor, puede formarse una capa de SEI (interfase sólido-electrolito) rica en LiF estable sobre la superficie de metal de litio para impedir la formación de dendrita de litio y, por tanto, suprimir la reacción secundaria entre el metal de litio y la disolución de electrolito, aumentando de ese modo la vida útil de la batería.

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un electrodo de litio que tiene una capa protectora capaz de impedir la formación de dendrita de litio e inhibir las reacciones secundarias entre el metal de litio y la disolución de electrolito para aumentar la vida útil de la batería.

Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de litio que comprende el electrodo de litio tal como se describió anteriormente.

Solución técnica

Para lograr los objetos anteriores, la presente invención proporciona un electrodo de litio que comprende un metal de litio y una capa protectora sobre al menos un lado del metal de litio, en el que la capa protectora comprende un copolímero que contiene un acetal y un material a base de flúor.

El copolímero puede representarse por el monómero A que contiene el acetal y el monómero B que contiene el material a base de flúor.

El monómero que contiene un acetal es un monómero que contiene grupo funcional acetal, y el grupo funcional acetal puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-dioxolano y 2-metil-1,3-dioxolano.

El monómero que contiene el acetal puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (N-2,2-dimetil-

1,3-dioxolano-4-metil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida; imida de ácido N-(4-metil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; imida de ácido N-(4-metil-2,2,4-trimetil-1,3-dioxolano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; imida de ácido N-(5-metil-2,2-dimetil-1,3-dioxano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; imida de ácido N-(5-metil-2,2,5-trimetil-1,3-dioxano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; y 5-norborneno-2-carboxilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metilo.

El monómero que contiene el material a base de flúor es un monómero que contiene un grupo funcional a base de flúor, y el grupo funcional a base de flúor puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fluorocarbono y pentafluorofenilo.

El monómero que contiene el material a base de flúor puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 5-norborneno-2-carboxilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecilo; N-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida; ácido N-(2-(2,2,3,3,4,4-heptafluorobutil))-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; N-(2-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutil))-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida; ácido N-(pentafluorofenil)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; y N-(pentafluorofenil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida.

La razón molar del monómero que contiene el acetal y el monómero que contiene el material a base de flúor puede ser de 3 a 7:de 7 a 3.

El grosor de la capa protectora puede ser de 0,1 μm a 10 μm .

El metal de litio puede ser una capa formada en un lado del colector de corriente, o puede estar en forma de estructura que está formada por metal de litio agregado en forma de partícula.

El grosor del metal de litio puede ser de 5 μm a 150 μm .

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

La batería secundaria de litio puede ser una batería secundaria de litio-azufre.

Efectos ventajosos

Según la presente invención, puede fabricarse un electrodo de litio que tiene una capa protectora que comprende un copolímero que contiene un grupo funcional acetal y un grupo funcional a base de flúor. La capa protectora tiene una excelente dureza y esto es eficaz en la supresión de la formación de dendrita de litio.

Según el electrodo de litio de la presente invención, el grupo funcional acetal contenido en la capa protectora reacciona químicamente con el metal de litio para formar una capa de SEI estable sobre la superficie del metal de litio.

Además, según el electrodo de litio de la presente invención, el grupo funcional a base de flúor contenido en la capa protectora puede formar una capa de SEI rica en LiF sobre la superficie del metal de litio.

Además, la capa protectora puede impedir las reacciones secundarias entre el metal de litio y la disolución de electrolito. En particular, cuando la capa protectora se forma sobre el electrodo negativo de litio de la batería secundaria de litio-azufre, la vida útil de la batería puede aumentarse suprimiendo la reacción secundaria del polisulfuro lixiviado a partir del electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre y el electrodo negativo de litio.

Descripción de dibujos

La figura 1 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica y la eficiencia coulombica medidas cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente.

La figura 2 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica y la eficiencia coulombica medidas cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente.

La figura 3 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica y la eficiencia coulombica medidas cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente.

La figura 4 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica y la eficiencia coulombica medidas cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 3,

respectivamente.

La figura 5 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica medida cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricada en los ejemplos 1, 7 y 8, y el ejemplo comparativo 1, respectivamente.

La figura 6 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica medida cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 4, respectivamente.

La figura 7 es una fotografía que muestra las superficies de los electrodos negativos de litio en un estado cargado observados después de cargar y descargar 25 veces las baterías de litio-litio de tipo celda de tipo moneda de los ejemplos 4 a 6 y el ejemplo comparativo 2.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle para facilitar la comprensión de la presente invención.

Los términos y expresiones usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a los términos habituales o de diccionario, y deben interpretarse en un sentido y concepto consecuente 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 posible.

Electrodo de litio

La presente invención proporciona se refiere a un electrodo de litio que comprende un metal de litio y una capa protectora formada sobre al menos un lado del metal de litio, en el que la capa protectora está formada por un copolímero que contiene un acetal y un material a base de flúor.

En la presente invención, el copolímero que contiene un acetal y un material a base de flúor puede representarse por un copolímero al azar del monómero A que contiene un acetal y el monómero B que contiene un material a base de flúor.

Por ejemplo, los monómeros A y B no están particularmente limitados a compuestos olefínicos cíclicos, pero los ejemplos específicos de los mismos comprenden norborneno y derivados del mismo. El peso molecular promedio en peso del copolímero al azar del monómero A y el monómero B puede estar en el intervalo de 10.000 a 1.000.000, preferiblemente de 15.000 a 900.000, más preferiblemente de 20.000 a 800.000.

El monómero A que contiene el acetal es un monómero que tiene un grupo funcional acetal, y el grupo funcional acetal puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-dioxolano y 2-metil-1,3-dioxolano, y preferiblemente, 1,3-dioxolano.

Específicamente, el monómero A que contiene el acetal puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (N-2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida; imida de ácido N-(4-metil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; imida de ácido N-(4-metil-2,2,4-trimetil-1,3-dioxolano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; imida de ácido N-(5-metil-2,2-dimetil-1,3-dioxano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; imida de ácido N-(5-metil-2,2,5-trimetil-1,3-dioxano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; y 5-norborneno-2-carboxilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metilo, y preferiblemente (N-2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida.

Además, el monómero B que contiene el material a base de flúor es un monómero que contiene un grupo funcional a base de flúor, y el grupo funcional a base de flúor puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fluorocarbono y pentafluorofenilo, y preferiblemente, fluorocarbono.

Específicamente, el monómero B que contiene el material a base de flúor puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 5-norborneno-2-carboxilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecilo; N-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida; ácido N-(2-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutil))-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; N-(2-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutil))-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida; ácido N-(pentafluorofenil)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; y N-(pentafluorofenil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida, y preferiblemente, 5-norborneno-2-carboxilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecilo.

En el copolímero, la razón molar de monómero A que contiene el acetal y monómero B que contiene el material a base de flúor puede ser de 3 a 7:de 7 a 3, preferiblemente de 4 a 6:de 6 a 4, más preferiblemente de 4,5 a 5,5:de 5,5 a 4,5. Si la razón está fuera del intervalo anterior, puede reducirse la vida útil de la batería.

La capa protectora del electrodo de litio puede formarse para tener un grosor apropiado teniendo en cuenta el

rendimiento del electrodo o celda deseados.

5 En la presente invención, el grosor de la capa protectora formada usando un copolímero que contiene un acetal y un material a base de flúor puede ser de 10 μm o menos, preferiblemente de 0,1 μm a 5 μm , más preferiblemente de 0,5 μm a 2 μm . Si el grosor es menor que el intervalo anterior, el efecto de inhibición de la formación de dendrita de litio por la capa protectora es insignificante y puede producirse una reacción secundaria entre el metal de litio y la disolución de electrolito. Si el grosor supera el intervalo anterior, el electrodo puede engrosarse y, por tanto, puede ser desventajoso para su comercialización.

10 En la presente invención, el metal de litio se forma sobre el colector de corriente como una mezcla de electrodo positivo o una mezcla de electrodo negativo, y el metal de litio puede comprender toda la forma de capa, y la forma de estructura que está formada por el metal de litio agregado en forma de partícula, que no es una estructura en la que el metal de litio no se forma como una capa.

15 El metal de litio puede tener un grosor de 5 μm a 150 μm , preferiblemente de 15 μm a 130 μm , y más preferiblemente de 25 μm a 100 μm . Si el grosor del metal de litio es menor que el intervalo anterior, pueden reducirse las características de capacidad y vida útil de la batería. Si el grosor del metal de litio supera el intervalo anterior, el grosor del electrodo de litio que va a fabricarse puede engrosarse y, por tanto, puede ser desventajoso para su comercialización.

20 Además, el metal de litio puede formarse sobre una superficie del colector de corriente. En este caso, la capa protectora puede formarse sobre toda la superficie del metal de litio, excepto la superficie donde la capa de metal de litio está en contacto con el colector de corriente.

25 Además, si el colector de corriente es un colector de corriente poroso, el metal de litio puede estar contenido en los poros del colector de corriente poroso, y en este caso, la capa protectora puede proporcionarse sobre toda la superficie del colector de corriente poroso, excepto el terminal conectado al colector de corriente poroso y que se extiende hacia el exterior.

30 Además, el colector de corriente puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en cobre, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado y acero inoxidable. Preferiblemente, el colector de corriente puede ser un colector de corriente de cobre.

35 Batería secundaria de litio

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

40 En la batería secundaria de litio, el electrodo de litio puede incluirse como electrodo negativo, y la batería secundaria de litio puede incluir una disolución de electrolito dispuesta entre el electrodo negativo y el electrodo positivo.

45 La forma de la batería secundaria de litio no está limitada, y puede ser, por ejemplo, de tipo moneda, de tipo plana, de tipo cilíndrica, de tipo bocina, de tipo botón, de tipo lámina o de tipo apilada. Además, la batería secundaria de litio puede incluir además un depósito respectivo para almacenar una disolución de electrolito de electrodo positivo y una disolución de electrolito de electrodo negativo, y una bomba para mover cada disolución de electrolito a la celda de electrodo y, por tanto, puede fabricarse como una batería de flujo.

50 La disolución de electrolito puede ser una disolución de electrolito impregnada con el electrodo negativo y el electrodo positivo.

55 La batería secundaria de litio puede comprender además un separador dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo. El separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que separe o aisle los electrodos positivo y negativo entre sí, y permite el transporte de iones entre los electrodos positivo y negativo, y el separador puede ser, por ejemplo, una membrana porosa no conductora o una membrana porosa aislante. Más específicamente, puede indicarse a modo de ejemplo materiales textiles no tejidos de polímero tales como material textil no tejido de material de polipropileno o material textil no tejido de material de poli(sulfuro de fenileno); o películas porosas de resinas de olefina tales como polietileno y polipropileno, y también es posible usar 2 o más tipos de estos juntos.

60 La batería secundaria de litio puede incluir además una disolución de electrolito de electrodo positivo en el lado de electrodo positivo y una disolución de electrolito de electrodo negativo en el lado de electrodo negativo separadas por un separador. La disolución de electrolito de electrodo positivo y la disolución de electrolito de electrodo negativo pueden incluir un disolvente y una sal electrolítica, respectivamente. La disolución de electrolito de electrodo positivo y la disolución de electrolito de electrodo negativo pueden ser iguales o diferentes entre sí.

65 La disolución de electrolito puede ser una disolución acuosa de electrolito o una disolución no acuosa de electrolito.

La disolución acuosa de electrolito puede contener agua como disolvente, y la disolución no acuosa de electrolito puede contener un disolvente no acuoso como disolvente.

5 El disolvente no acuoso puede seleccionarse de los generalmente usados en la técnica y no está particularmente limitado y, por ejemplo, puede seleccionarse del grupo que consiste en un disolvente a base de carbonato, un disolvente a base de éster, un disolvente a base de éter, un disolvente a base de cetona, un disolvente a base de organosulfuro, un disolvente a base de organofósforo, un disolvente aprótico, o una combinación de los mismos.

10 La sal electrolítica se refiere a las que se disocian para dar cationes y aniones en agua o disolventes orgánicos no acuosos, y no está particularmente limitada siempre que pueda suministrar ion de litio en la batería secundaria de litio. La sal electrolítica puede seleccionarse de las generalmente usadas en la técnica.

15 La concentración de la sal electrolítica en la disolución de electrolito puede ser de 0,1 M o más y 3 M o menos. En este caso, las características de carga/descarga de la batería secundaria de litio pueden expresarse de manera efectiva.

El electrolito puede ser una membrana de electrolito sólida o una membrana de electrolito polimérica.

20 El material de la membrana de electrolito sólida y la membrana de electrolito polimérica no está particularmente limitado, y pueden ser los generalmente usados en la técnica. Por ejemplo, la membrana de electrolito sólida puede comprender un óxido de metal compuesto, y la membrana de electrolito polimérica puede ser una membrana que tiene un polímero conductor en el interior del sustrato poroso.

25 El electrodo positivo se refiere a un electrodo que acepta electrones y reduce los iones que contienen litio cuando la batería se descarga en la batería secundaria de litio. Por el contrario, cuando se carga la batería, actúa como electrodo negativo (electrodo de oxidación), y el material activo de electrodo positivo se oxida para liberar electrones y perder iones que contienen litio.

30 El electrodo positivo puede comprender un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo.

35 En la presente invención, el material del material activo de electrodo positivo de la capa de material activo de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que se aplique a una batería secundaria de litio junto con el electrodo negativo para reducir los iones que contienen litio durante la descarga y oxidar los iones que contienen litio durante la carga. El material del material activo de electrodo positivo puede ser, por ejemplo, un material compuesto basado en un óxido de metal de transición o azufre (S), y puede incluir específicamente al menos uno de LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (donde, $x+y+z=1$), $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ y Li_2MnO_3 .

40 Además, si el electrodo positivo es un material compuesto basado en azufre (S), la batería secundaria de litio puede ser una batería secundaria de litio-azufre. El material compuesto basado en azufre (S) no está particularmente limitado, y puede seleccionarse y aplicarse un material de un electrodo positivo usado habitualmente en la técnica.

45 La presente memoria descriptiva proporciona un módulo de batería que comprende la batería secundaria de litio como una celda unitaria.

El módulo de batería puede formarse mediante apilamiento sobre una placa bipolar dispuesta entre dos o más baterías secundarias de litio según una realización de la presente memoria descriptiva.

50 Si la batería secundaria de litio es una batería de litio-aire, la placa bipolar puede ser porosa para suministrar de manera externa aire suministrado a un electrodo positivo comprendido en cada una de las baterías de litio-aire. La placa bipolar puede comprender, por ejemplo, acero inoxidable poroso o productos cerámicos porosos.

55 Específicamente, el módulo de batería puede usarse como fuente de alimentación de un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable o un dispositivo de almacenamiento de energía.

Método de fabricación de electrodo de litio

60 La presente invención también se refiere a un método para fabricar un electrodo de litio, que puede comprender formar una capa protectora sobre una superficie de metal de litio usando un copolímero que contiene un acetal y un material a base de flúor. La estructura y ejemplos específicos del copolímero que contiene un acetal y un material a base de flúor son tal como se describieron anteriormente.

65 El copolímero que contiene un acetal y un material a base de flúor puede prepararse copolimerizando un monómero que contiene un grupo funcional acetal y un monómero que contiene un grupo funcional a base de flúor en una razón molar de 3 a 7:de 7 a 3. Los tipos, razones molares preferibles, y la significación crítica del acetal y el material a base de flúor usados en la preparación del copolímero son tal como se describieron anteriormente.

Después de eso, para formar una capa protectora sobre una superficie del metal de litio, se disuelve el copolímero que contiene el acetal y el material a base de flúor en un disolvente para preparar una disolución de recubrimiento. En este momento, el copolímero puede disolverse en una cantidad del 1 al 15% en peso, preferiblemente del 2 al 10% en peso, más preferiblemente del 3 al 8% en peso, basado en el peso total de la disolución de recubrimiento. Si la cantidad del copolímero es menor que el intervalo anterior, puede reducirse la función protectora para el metal de litio. Si la cantidad del copolímero supera el intervalo anterior, la concentración de la disolución de recubrimiento puede aumentarse de manera excesiva, haciendo difícil realizar el procedimiento de recubrimiento, y también, incluso cuando se forma una capa protectora, puede producirse la formación de grietas.

Además, el disolvente usado para preparar la disolución de recubrimiento puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tetrahidrofurano (THF), tolueno, ciclohexano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), tetrametilurea, dimetilsulfóxido (DMSO) y fosfato de trietilo. Preferiblemente, si se usa THF para preparar la disolución de recubrimiento, el copolímero puede tener alta solubilidad y puede ser ventajoso formar una capa protectora mediante un procedimiento de recubrimiento.

Además, el método de recubrimiento para formar la capa protectora puede seleccionarse del grupo que consiste en recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por boquilla, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por boquilla de ranura, recubrimiento por barra, recubrimiento por huecograbado, recubrimiento de coma, recubrimiento con cortina y recubrimiento por microhuecograbado, pero no se limita a los mismos, y pueden usarse diversos métodos de recubrimiento que pueden usarse en la técnica para formar una capa de recubrimiento.

La capa protectora así formada puede tener un grosor de 0,1 μm a 10 μm , preferiblemente de 0,1 μm a 5 μm , más preferiblemente de 0,5 μm a 2 μm . La capa protectora puede formarse como una capa de SEI rica en LiF sobre la superficie de metal de litio para inhibir la formación de dendrita de litio. Además, cuando la capa protectora se aplica a una batería secundaria de litio-azufre, puede impedirse la reacción secundaria entre el metal de litio y el polisulfuro eluido a partir del electrodo positivo y, por tanto, puede aumentarse la vida útil de la batería.

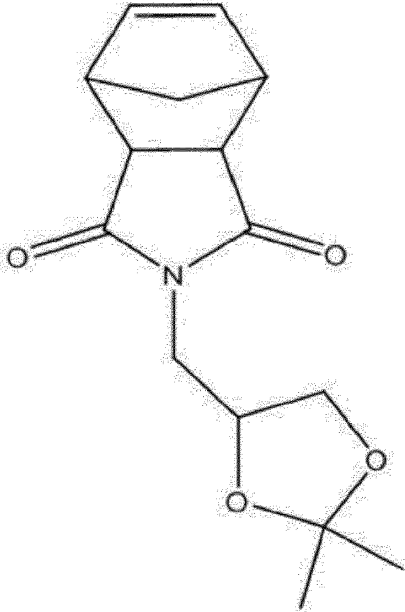
Por otro lado, la capa protectora puede formarse sobre el colector de corriente del metal de litio, y el tipo y la forma específicos del colector de corriente son tal como se describieron anteriormente.

A continuación en el presente documento, para facilitar la comprensión de la presente invención, se presentan ejemplos preferidos, pero se pretende que los siguientes ejemplos ilustren solamente la presente invención. Resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones dentro del alcance de la presente invención definida por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo de preparación 1: Síntesis de acetal (N-2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida (AceNB)

En un matraz de fondo redondo de 25 ml, se disuelven 5 g de ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico y 4,8 g de (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanamina en 100 ml de tolueno. A esto se le añaden 0,3 ml de trietilamina, se monta un condensador, y se sumerge la disolución en un baño de aceite calentado hasta 120°C y luego se somete a reflujo durante 12 horas. Después de completarse la reacción, se separa sólo la fase orgánica separando las fases después de lavar con disolución saturada de cloruro de amonio. Se purificó la fase orgánica separada una vez más usando una columna de sílice y se secó para sintetizar N-2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida (AceNB) representada por la siguiente fórmula 1.

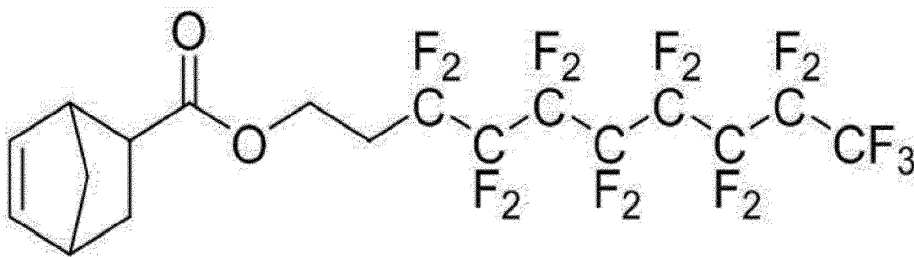
<Fórmula 1>



Ejemplo de preparación 2: Síntesis de material a base de flúor (5-norborneno-2-carboxilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecilo) (C10FNB)

En un matraz de fondo redondo de 25 ml, se disuelven 5 g de ácido 5-norborneno-2-carboxílico y 16 g de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecan-1-ol en 100 ml de cloruro de metileno. A esto se le añadieron 7,5 g de dicitohexilcarbodiimida y 0,4 g de dimetilaminopiridina, y se dejó reaccionar la mezcla durante 12 horas. Después de completarse la reacción, se separa sólo la fase orgánica separando las fases después de lavar con disolución saturada de bicarbonato de sodio. Se purificó la fase orgánica separada una vez más usando una columna de sílice y se secó para sintetizar 5-norborneno-2-carboxilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecilo (C10FNB) representado por la siguiente fórmula 2.

<Fórmula 2>



Ejemplo 1

Se preparó un electrodo de litio que tenía una capa protectora formada de AceNB sintetizada en el ejemplo de preparación 1 y C10FNB sintetizado en el ejemplo de preparación 2 en una razón molar de 7:3.

En un matraz de fondo redondo de 25 ml, se añadieron la razón molar anterior de AceNB y C10FNB y 10,00 g de tetrahidrofurano y se selló la entrada. Se eliminó el oxígeno burbujeando nitrógeno durante 30 minutos, se sumergió el matraz de reacción en un baño de aceite calentado hasta 55°C, y luego se inició la reacción mediante la adición de 35,00 mg de catalizador de segunda generación de Grubs. Después de 4 horas, se terminó la reacción, y se precipitó el producto resultante obtenido dos veces en etanol, seguido de secado a vacío para obtener un copolímero olefínico cíclico (conversión del 99%, peso molecular promedio en peso de 92.000).

Se disolvió el 5% en peso del copolímero preparado mediante el método anterior en el 95% en peso de disolvente de tetrahidrofurano (THF) para preparar una disolución de recubrimiento para formar una capa protectora.

(2) Formación de capa protectora

5 Se recubrió la disolución de recubrimiento sobre la superficie de la capa de metal de litio que tenía un grosor de 50 μm formada sobre el colector de corriente de Cu usando un aplicador de película Baker para formar una capa protectora que tenía un grosor de 0,5 μm , fabricando de ese modo un electrodo de litio que comprende la capa protectora.

(3) Fabricación de batería secundaria de litio-azufre

10 Se fabricó una batería secundaria de litio-azufre en forma de celda de tipo moneda usando el electrodo fabricado anteriormente como electrodo negativo, un complejo de S/C como electrodo positivo, una composición que contenía un disolvente, DOL/DME (1:1, v/v) (DOL: dioxolano, DME: dimetoxietano) y LiTFSI 1 M y LiNO_3 al 3% en peso, como disolución de electrolito

Ejemplo 2

15 Se fabricaron un electrodo de litio y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el electrodo de litio y la batería secundaria de litio-azufre comprenden una capa protectora formada usando un copolímero (peso molecular promedio en peso de 85.000) copolimerizado con AceNB y C10FNB en una razón molar de 5:5.

Ejemplo 3

20 Se fabricaron un electrodo de litio y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el electrodo de litio y la batería secundaria de litio-azufre comprenden una capa protectora formada usando un copolímero (peso molecular promedio en peso de 62.000) copolimerizado con AceNB y C10FNB en una razón molar de 3:7.

Ejemplo 4

30 Se fabricó una batería de litio-litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que los electrodos de litio que comprenden una capa protectora formada usando un copolímero copolimerizado con AceNB y C10FNB en una razón molar de 7:3 se usan como electrodos negativo y positivo.

Ejemplo 5

35 Se fabricó una batería de litio-litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que los electrodos de litio que comprenden una capa protectora formada usando un copolímero copolimerizado con AceNB y C10FNB en una razón molar de 5:5 se usan como electrodos negativo y positivo.

40

Ejemplo 6

45 Se fabricó una batería de litio-litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que los electrodos de litio que comprenden una capa protectora formada usando un copolímero copolimerizado con AceNB y C10FNB en una razón molar de 3:7 se usan como electrodos negativo y positivo.

Ejemplo 7

50 Se fabricaron un electrodo de litio y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el electrodo de litio y la batería secundaria de litio-azufre comprenden una capa protectora formada usando un copolímero (peso molecular promedio en peso de 85.000) copolimerizado con AceNB y C10FNB en una razón molar de 2:8.

Ejemplo 8

55 Se fabricaron un electrodo de litio y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el electrodo de litio y la batería secundaria de litio-azufre comprenden una capa protectora formada usando un copolímero (peso molecular promedio en peso de 85.000) copolimerizado con AceNB y C10FNB en una razón molar de 8:2.

60

Ejemplo comparativo 1

65 Se fabricó una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usa un electrodo de litio sin una capa protectora como electrodo negativo, y se usa un material compuesto de S/C como electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 2

Se fabricó una batería de litio-litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usan electrodos de litio sin una capa protectora como electrodo negativo y electrodo positivo, respectivamente.

Ejemplo comparativo 3

Se fabricaron un electrodo de litio y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el electrodo de litio y la batería secundaria de litio-azufre comprenden una capa protectora formada usando un polímero (peso molecular promedio en peso de 180.000) de AceNB al formar la capa protectora.

Ejemplo comparativo 4

Se fabricaron un electrodo de litio y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el electrodo de litio y la batería secundaria de litio-azufre comprenden una capa protectora formada usando un polímero de C10FNB al formar la capa protectora.

Ejemplo experimental 1: Medición de la capacidad de descarga y la eficiencia coulombica de un electrodo de litio

Después de fijar las tasas de carga y descarga en el dispositivo de carga/descarga a 2,8 mA y 4,7 mA, respectivamente, se realizaron los ciclos de carga/descarga para las celdas de tipo moneda fabricadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos, respectivamente.

La figura 1 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica y eficiencia coulombica medidas cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente.

La figura 2 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica y eficiencia coulombica medidas cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente.

La figura 3 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica y eficiencia coulombica medidas cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente.

Haciendo referencia a la figura 1, puede observarse que el ejemplo 1 que comprende un electrodo negativo de litio que tiene una capa protectora que incluye un copolímero preparado copolimerizando AceNB y C10FNB a una razón molar de 7:3 tiene una vida útil de ciclo aumentada, en comparación con el ejemplo comparativo 1 que comprende un electrodo negativo de litio sin una capa protectora.

Haciendo referencia a la figura 2, puede observarse que el ejemplo 2 que comprende un electrodo negativo de litio que tiene una capa protectora que incluye un copolímero preparado copolimerizando AceNB y C10FNB a una razón molar de 5:5 tiene una vida útil de ciclo aumentada, en comparación con el ejemplo comparativo 1 que comprende un electrodo negativo de litio sin una capa protectora.

Haciendo referencia a la figura 3, puede observarse que el ejemplo 3 que comprende un electrodo negativo de litio que tiene una capa protectora que incluye un copolímero preparado copolimerizando AceNB y C10FNB a una razón molar de 3:7 muestra alta capacidad de descarga durante los ciclos de carga/descarga, en comparación con el ejemplo comparativo 1 que comprende un electrodo negativo de litio sin una capa protectora.

La figura 4 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica y eficiencia coulombica medidas cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 3, respectivamente.

Haciendo referencia a la figura 4, el ejemplo comparativo 3, que es un caso de formación de una capa protectora sobre un electrodo negativo de litio usando sólo AceNB, muestra que se reducen la capacidad de descarga y la vida útil de ciclo, en comparación con el ejemplo comparativo 1 en el que no se forma capa protectora sobre los electrodos tanto positivo como negativo. A partir de esto, puede observarse que se requieren tanto AceNB como C10FNB como materiales para formar una capa protectora del electrodo negativo de litio para mejorar la capacidad de descarga y la eficiencia coulombica de la batería.

La figura 5 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica medida cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en los ejemplos 1, 7 y 8, y el ejemplo comparativo 1, respectivamente.

Haciendo referencia a la figura 5, se confirmó que el ejemplo comparativo 1 tiene una capacidad de descarga significativamente menor que los ejemplos 1, 7 y 8, y en el caso del ejemplo 1 de los ejemplos, no se reduce la

capacidad de descarga incluso si se repite el ciclo.

La figura 6 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga específica medida cargando/descargando celdas de tipo moneda fabricadas en el ejemplo comparativo 1, y el ejemplo comparativo 4, respectivamente.

5 Haciendo referencia a la figura 6, se confirmó que tanto en el ejemplo comparativo 1 como en el ejemplo comparativo 4, la capacidad de descarga se reduce significativamente a medida que se repite el ciclo.

Ejemplo experimental 2: Observación de la superficie del electrodo de litio

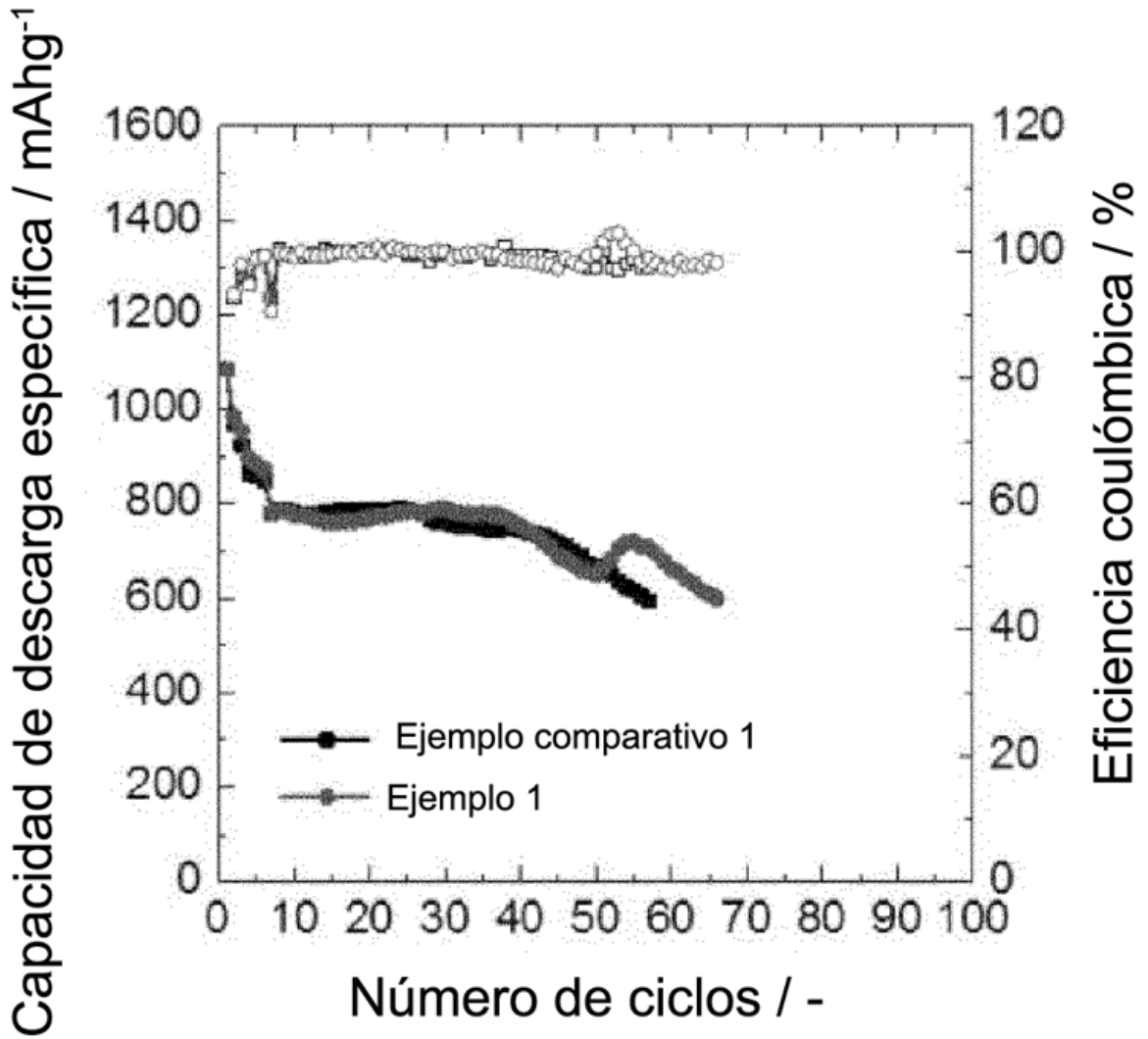
10 La figura 7 es una fotografía que muestra las superficies de los electrodos negativos de litio en un estado cargado desmontados y observados después de cargar y descargar 25 veces las baterías de litio-litio de tipo celda de tipo moneda de los ejemplos 4 a 6 y el ejemplo comparativo 2.

15 Haciendo referencia a la figura 7, puede observarse que los electrodos negativos de litio de los ejemplos 4 a 6 tienen una forma de superficie uniforme en comparación con el ejemplo comparativo 2 incluso después de varias cargas/descargas.

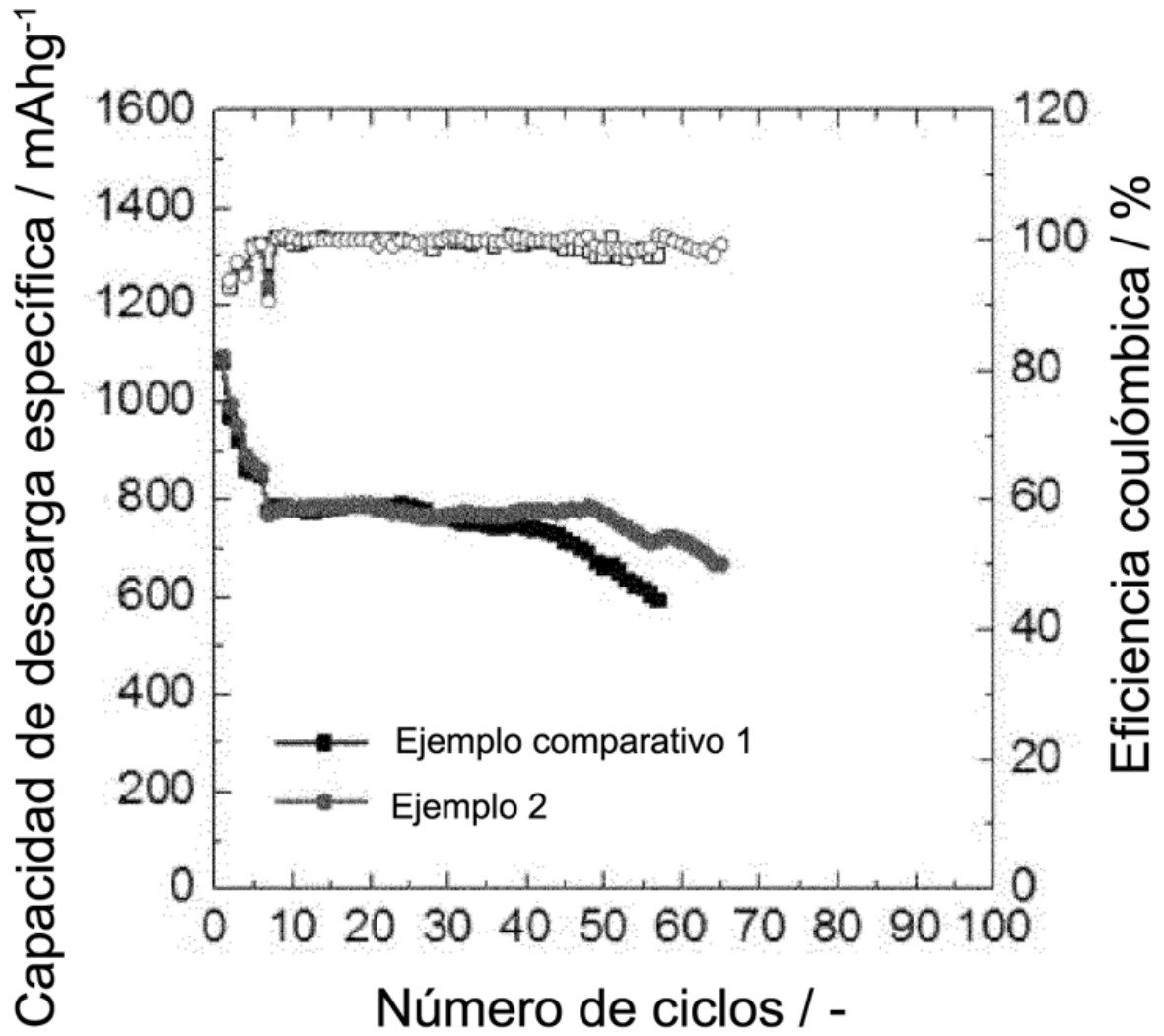
REIVINDICACIONES

1. Electrodo de litio que comprende:
 5 un metal de litio; y
 una capa protectora sobre al menos una superficie del metal de litio,
 en el que la capa protectora comprende un copolímero que contiene un acetal y un material a base de flúor.
 10
2. Electrodo de litio según la reivindicación 1, en el que el copolímero es un copolímero al azar de un monómero A que contiene el acetal y un monómero B que contiene el material a base de flúor.
3. Electrodo de litio según la reivindicación 2, en el que el monómero A que contiene el acetal es un monómero que contiene un grupo funcional acetal, y el grupo funcional acetal es al menos uno
 15 seleccionado del grupo que consiste en 1,3-dioxolano y 2-metil-1,3-dioxolano.
4. Electrodo de litio según la reivindicación 2, en el que el monómero A que contiene el acetal es al menos uno
 20 seleccionado del grupo que consiste en (N-2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida; imida de ácido N-(4-metil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; imida de ácido N-(4-metil-2,2,4-trimetil-1,3-dioxolano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; imida de ácido N-(5-metil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; imida de ácido N-(5-metil-2,2,5-trimetil-1,3-dioxolano)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; y 5-norborneno-2-carboxilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metilo.
- 25 5. Electrodo de litio según la reivindicación 2, en el que el monómero B que contiene el material a base de flúor es un monómero que contiene un grupo funcional a base de flúor, y el grupo funcional a base de flúor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fluorocarbono y pentafluorofenilo.
6. Electrodo de litio según la reivindicación 2, en el que el monómero que contiene el material a base de flúor
 30 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 5-norborneno-2-carboxilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecilo; N-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida; ácido N-(2-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutil))-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; N-(2-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutil))-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida; ácido N-(pentafluorofenil)-5-norborneno-2,3-dicarboxílico; y N-(pentafluorofenil)-5-norborneno-exo-2,3-dicarboximida.
 35
7. Electrodo de litio según la reivindicación 2, en el que la razón molar del monómero A que contiene el acetal y el monómero B que contiene el material a base de flúor es de 3 a 7:de 7 a 3.
- 40 8. Electrodo de litio según la reivindicación 1, en el que la capa protectora tiene un grosor de 0,1 μm a 10 μm .
9. Electrodo de litio según la reivindicación 1, que comprende además:
 un colector de corriente,
 45 en el que el metal de litio es una capa formada sobre un lado del colector de corriente, o el metal de litio está en forma de estructura que está formada por metal de litio agregado en forma de partícula.
10. Electrodo de litio según la reivindicación 1, en el que el metal de litio tiene un grosor de 5 μm a 150 μm .
 50
11. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Batería secundaria de litio según la reivindicación 11, en la que la batería secundaria de litio es una batería
 55 secundaria de litio-azufre.
13. Electrodo de litio según la reivindicación 2, en el que el peso molecular promedio en peso del copolímero al azar de monómero A y monómero B está en un intervalo de 10.000 a 1.000.000.

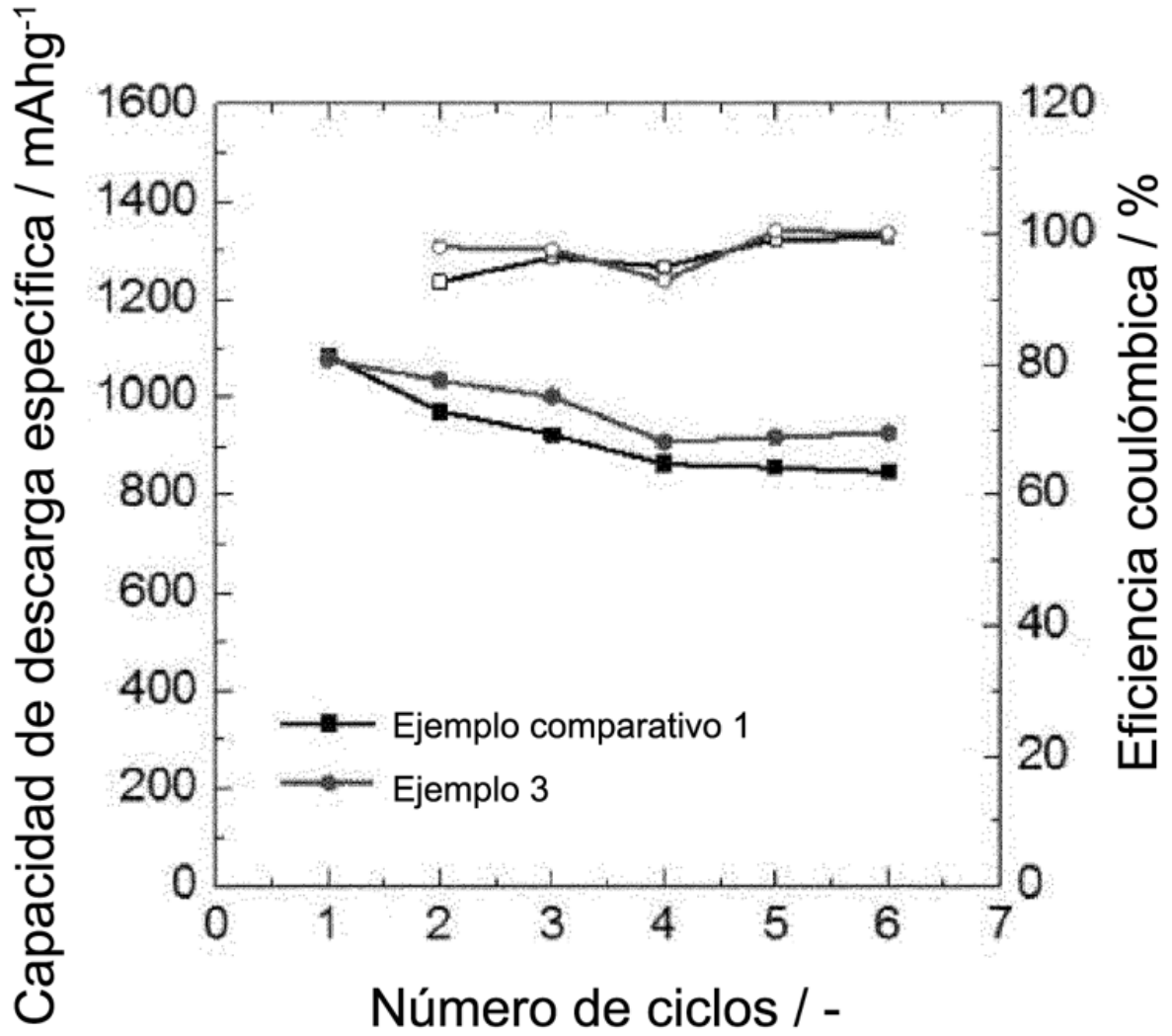
【 Figura 1.】



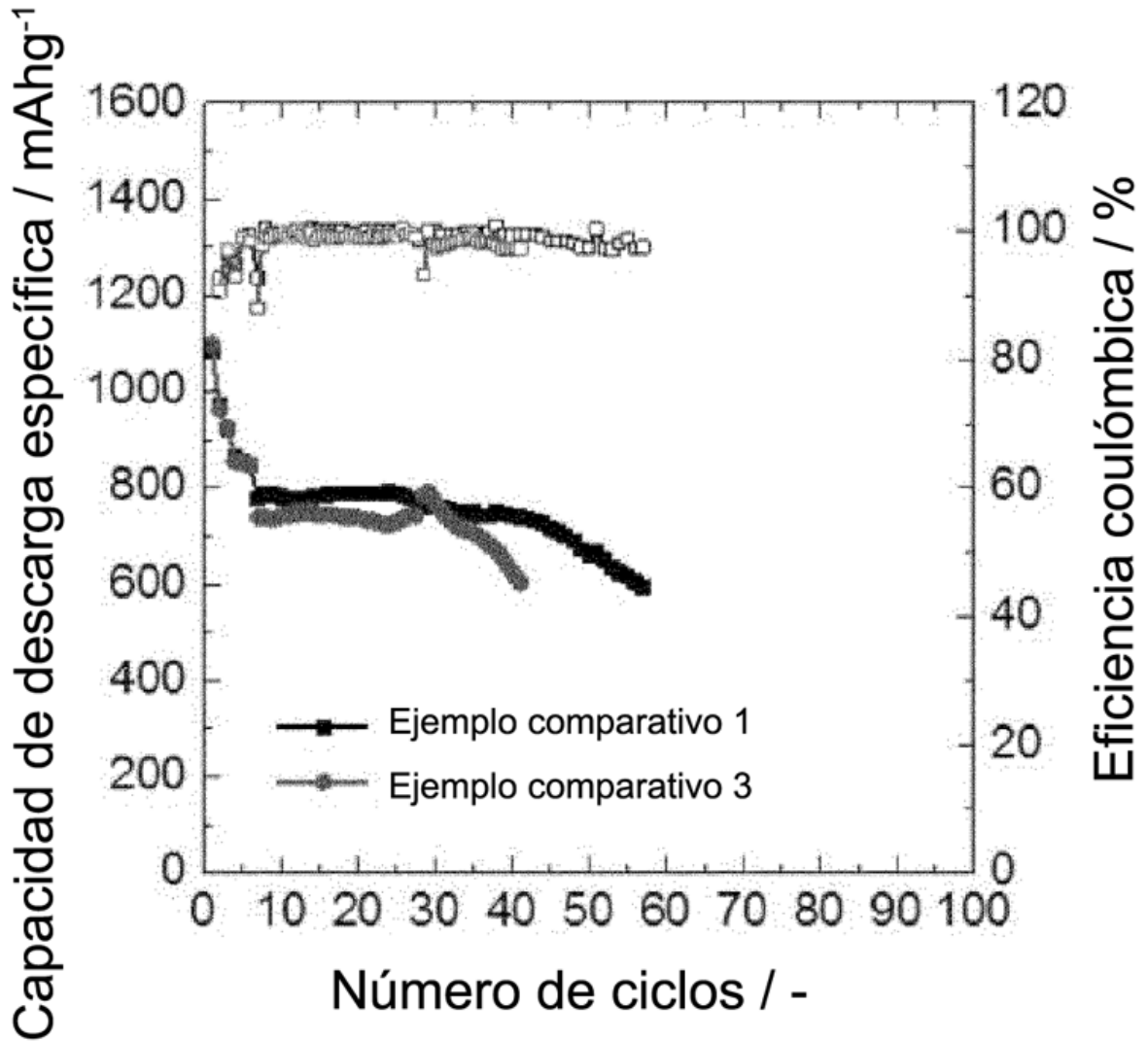
【 Figura 2 】



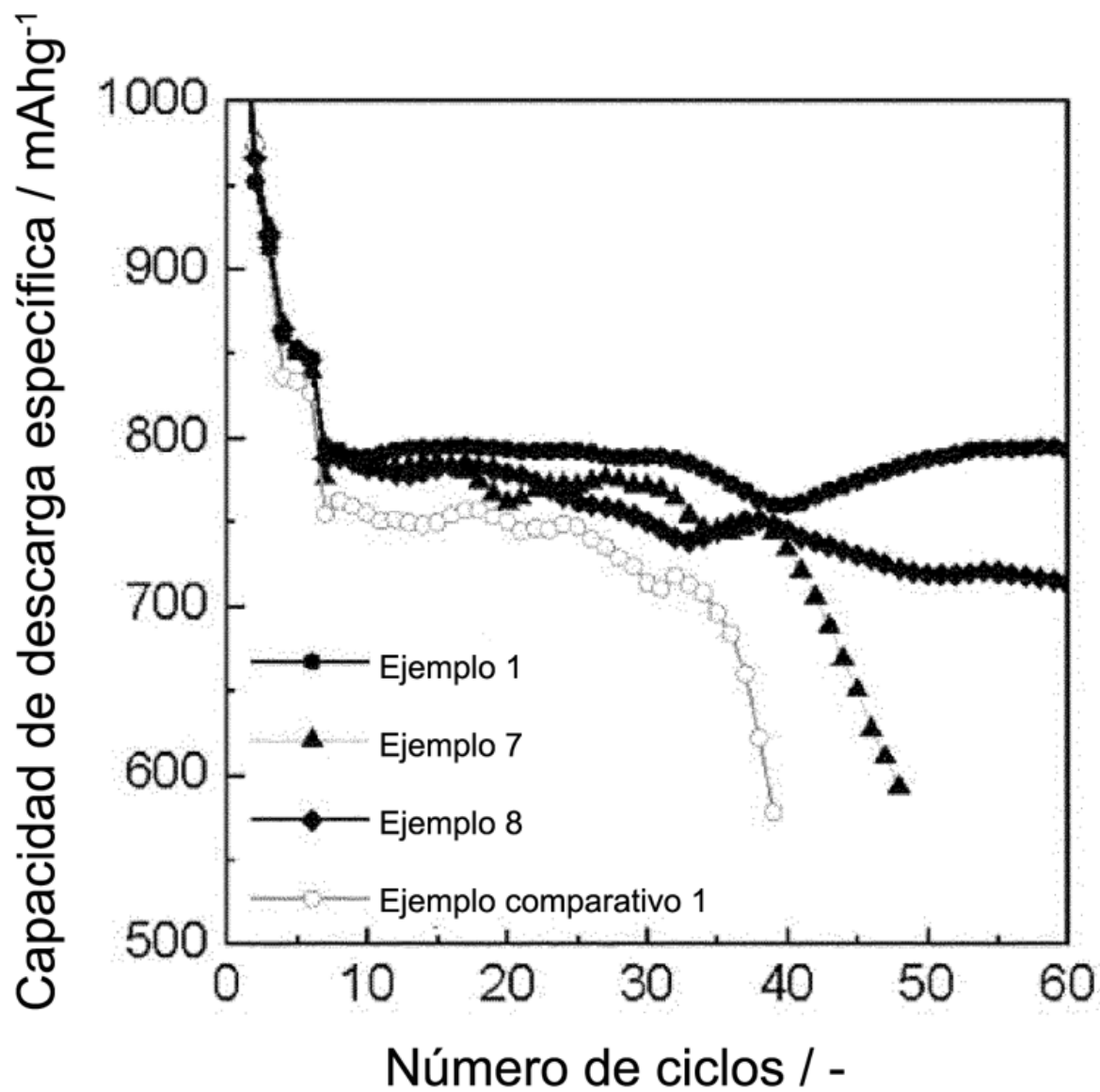
【 Figura 3 】



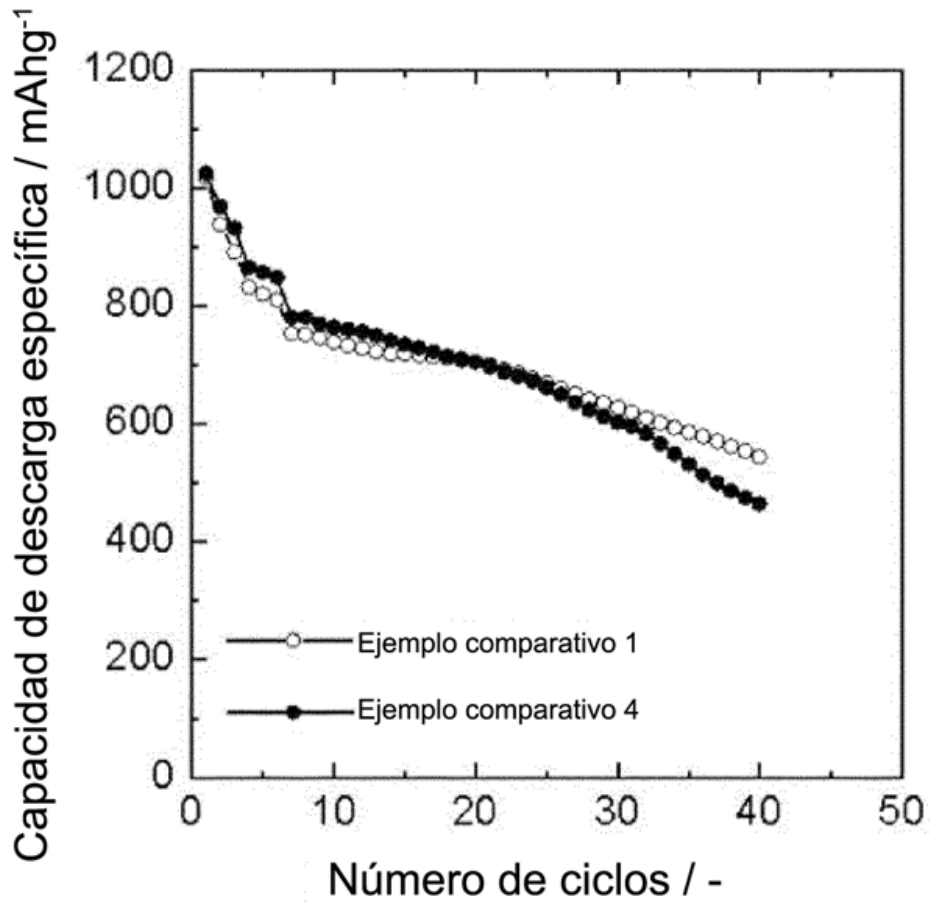
【 Figura 4 】



【 Figura 5 】



【 Figura 6 】



【 Figura 7 】

