

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 969 699**

51 Int. Cl.:

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2018** **PCT/KR2018/005569**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2018** **WO18212567**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2018** **E 18802182 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023** **EP 3514862**

54 Título: **Electrodo para batería en estado todo sólido y método para su fabricación**

30 Prioridad:

15.05.2017 KR 20170060064

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

22.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHO, SUNG-JU;
SHIN, HO-SUK;
WOO, SEUNG-HE;
KANG, SUNG-JOONG y
HAN, HYEAE-EUN

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 969 699 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 para batería en estado todo sólido y método para su fabricación

5 Descripción

Sector de la técnica

10 La presente solicitud reivindica prioridad con respecto a la Solicitud de Patente Coreana n.º 10-2017-0060064 presentada el 15 de mayo de 2017 en la República de Corea. La presente descripción se refiere a un electrodo para una batería en estado sólido total con conductividad de electrones mejorada y a un método para fabricar el mismo.

Estado de la técnica

15 Las baterías secundarias de iones de litio se usan cada vez más como un dispositivo de fuente de alimentación para dispositivos electrónicos portátiles. Además, existe un movimiento reciente hacia el uso de baterías secundarias de iones de litio en aplicaciones de vehículos eléctricos o baterías industriales. La estructura de las baterías secundarias de iones de litio es relativamente simple; sus tres elementos son un material activo de electrodo negativo, un material activo de electrodo positivo y una solución de electrolito. Las baterías funcionan por
20 movimientos de iones de litio del electrodo positivo al electrodo negativo y del electrodo negativo al electrodo positivo. La parte de electrolito solo actúa como un conductor iónico de litio. Las baterías secundarias de iones de litio ampliamente usadas usan una solución de electrolito en la cual una sal de litio se disuelve en un disolvente orgánico no protónico. Sin embargo, esta solución de electrolito tiene un potencial problema durante el uso debido a la fuga de la solución de electrolito o generación de gas, y para resolver este problema, existe una necesidad de
25 desarrollo de baterías tipo todas sólidas.

En una batería tipo toda sólida, se conoce que la resistencia al contacto entre partículas de material activo responsables de las reacciones de la batería o entre partículas de material activo y partículas de electrolito sólidas afecta ampliamente la resistencia interna de la batería. En particular, dado que la carga y descarga se repiten,
30 cambios de volumen del material activo ocurren, el contacto de un material activo con un electrolito sólido o un agente conductor se reduce, y existe una tendencia al aumento de la resistencia interna o a la reducción de la capacidad. Por consiguiente, se ha propuesto tecnología para mejorar el contacto entre las partículas del material activo o electrolito sólido y suprimir el aumento de la resistencia interna. En la batería tipo toda sólida, para reducir la resistencia al contacto entre las partículas de material activo responsables de las reacciones de la batería o las
35 partículas de material activo y las partículas de electrolito sólidas y contribuir a la alta capacidad, es necesario llevar las partículas a un contacto cercano con el fin de mejorar el contacto entre estas partículas y minimizar un espacio entre las partículas. Sin embargo, dado que el electrodo convencional aún tiene un gran espacio entre las partículas de material activo, es difícil mejorar tanto el contacto como la densidad energética. Por consiguiente, la presente descripción está dirigida a proveer un electrodo para una batería tipo toda sólida con buen contacto entre partículas
40 de material activo, resistencia interna reducida y conductividad iónica aumentada, y un método para fabricar el mismo.

Los documentos JP 2010 262764 A, KR 101 728 828 B1, EP 1 961 060 A2, y WO 2018/160498 A1 describen un
45 método para fabricar un electrodo para una batería secundaria de estado sólido.

Objeto de la descripción

Problema técnico

50 La presente invención está dirigida a proveer un electrodo con conductividad de electrón y conductividad iónica mejoradas en una batería tipo toda sólida. La presente invención está además dirigida a proveer un nuevo método para fabricar el electrodo. Además, es aparente que los objetos y las ventajas de la presente descripción pueden realizarse por los medios o método establecidos en las reivindicaciones anexas y sus combinaciones.

55 Solución técnica

La presente invención se refiere a un electrodo para una batería tipo toda sólida para resolver el problema técnico descrito más arriba y a un método para fabricar el mismo.

60 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un método según la reivindicación independiente 1. Realizaciones preferidas de la presente invención son como se define en las reivindicaciones dependientes. El método descrito más arriba incluye preparar un precursor de tela no tejida en el cual múltiples filamentos de polímero se unen, preparar un lodo de formación de electrodo, mezclar el precursor de tela no tejida con el lodo de formación de electrodo para formar una fase de mezcla, secar la fase de mezcla para obtener un electrodo preliminar,
65 presionar el electrodo preliminar, y una etapa de sinterización de tratado térmico del electrodo preliminar prensado

para carbonizar los filamentos de polímero, en donde el lodo de formación de electrodo incluye un material activo de electrodo, un electrolito sólido inorgánico y un disolvente.

Según la presente invención, los filamentos de polímero se preparan mediante el hilado de un material de polímero por un método de electrohilado.

5 Según un segundo aspecto de la presente invención en el primer aspecto, el material activo de electrodo y el electrolito sólido inorgánico son en forma de partículas.

10 Según un tercer aspecto de la presente invención, en cualquiera del primero y segundo aspectos, el electrolito sólido inorgánico incluye un electrolito sólido inorgánico basado en óxido.

Según un cuarto aspecto de la presente invención, en cualquiera del primero a tercer aspectos, el prensado se lleva a cabo por un método de prensado en caliente.

15 Según un quinto aspecto de la presente invención, en cualquiera del primero a cuarto aspectos, los filamentos de polímero son de 50 μm a 500 μm de largo.

20 La presente invención además es un electrodo para una batería tipo toda sólida según se define en la reivindicación independiente 6. Las realizaciones preferidas son según se define en las reivindicaciones dependientes. El electrodo incluye un material activo de electrodo, un electrolito sólido inorgánico y materiales de carbono fibroso, en donde los materiales de carbono fibroso se enredan y disponen cruzados y se unen para formar una estructura de malla tridimensional, un interior de la estructura de malla se llena de una mezcla del electrolito sólido inorgánico y el material activo de electrodo, y los materiales de carbono fibroso son de 50 μm a 500 μm de largo.

25 Según un séptimo aspecto de la presente invención, el material de carbono deriva de un material de polímero, y es un producto de carbonización obtenido mediante la sinterización del material de polímero a alta temperatura.

30 Según un octavo aspecto de la presente invención, el material de polímero es uno seleccionado del grupo que consiste en poliolefina, poliéster, poliamida, poliacetal, policarbonato, poliimida, polietercetona, polietersulfona, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, fluoruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, celulosa y poliparafenilenobenzobisoxazola o mezclas de ellos.

35 Según un noveno aspecto de la presente invención, el electrolito sólido inorgánico incluye un electrolito sólido inorgánico basado en óxido.

40 Según un décimo aspecto de la presente invención, el electrolito sólido inorgánico basado en óxido incluye al menos uno seleccionado del compuesto basado en LLTO, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaTa}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{ANb}_2\text{O}_{12}$ (A es Ca o Sr), $\text{Li}_2\text{Nd}_3\text{TeSbO}_{12}$, $\text{Li}_3\text{BO}_{2.5}\text{Nb}_{0.5}$, $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$, compuesto basado en LAGP, compuesto basado en LATP, $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ (donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{LiAl}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), compuesto basado en LISICON, compuesto basado en LIPON, compuesto basado en perovskita, compuesto basado en NASICON y compuesto basado en LLZO.

Efectos ventajosos

45 El electrodo para una batería tipo toda sólida según la presente descripción está diseñado de modo tal que materiales de carbono fibroso que sirven como un conductor se disponen densamente de manera cruzada en una estructura tridimensional en la forma de una malla de una forma tipo tela no tejida, y un electrolito sólido inorgánico y partículas de material activo de electrodo se impregnan y dispersan uniformemente en la estructura. Mediante esta característica estructural, el electrodo para una batería tipo toda sólida según la presente descripción tiene muy buena conductividad de electrón y conductividad iónica.

50 Además, el electrodo para una batería tipo toda sólida según la presente descripción puede llenarse de manera uniforme de un lodo de electrodo mediante la mezcla de un precursor de tela no tejida en estado no comprimido de una tela no tejida y un lodo de formación de electrodo, y tiene una alta tasa de llenado del lodo de electrodo. Además, el proceso de llenado de lodo de electrodo es seguido por carbonización del precursor de tela no tejida para proveer conductividad. Por consiguiente, cuando se compara con un lodo de electrodo preparado, en general, mediante la introducción de un material conductor, partículas de material activo de electrodo y un electrolito sólido inorgánico en un disolvente, el problema de que cada componente no se dispersa bien y se aglomera se resuelve, y cada componente muestra un nivel muy alto de fase de mezcla en el electrodo.

60 Descripción de las figuras

Los dibujos anexos ilustran una realización preferida de la presente descripción, y junto con la descripción detallada, sirven para proveer una mayor comprensión de los aspectos técnicos de la presente descripción, y, por consiguiente, la presente descripción no se debe interpretar como limitada a los dibujos. Mientras tanto, la forma, tamaño, escala o

proporción de los elementos en los dibujos según su uso en la presente memoria pueden exagerarse para enfatizar una descripción más clara.

La Figura 1 muestra, de forma esquemática, un proceso de electrohilado según una realización de la presente invención.

La Figura 2 muestra a modo de ejemplo una fase de mezcla en estado mezclado de filamentos de polímero y un lodo de formación de electrodo recubierto en la superficie de un colector de corriente.

La Figura 3 muestra, de forma esquemática, un proceso de prensado según una realización de la presente descripción.

La Figura 4 muestra, de forma esquemática, un electrodo según una realización de la presente descripción en el cual filamentos de polímero se carbonizan en materiales de carbono fibroso según un proceso de sinterización.

La Figura 5 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de filamentos de polímero electrohilados.

Descripción detallada de la invención

De aquí en adelante, se describirá la presente descripción en detalle. Antes de la descripción, debe comprenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas no deben interpretarse como limitados a significados generales y del diccionario, sino que deben interpretarse según los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente descripción según el principio de que el inventor puede definir términos de manera apropiada para una mejor explicación.

La presente descripción se refiere a un electrodo para una batería tipo sólida total y a un dispositivo electroquímico que comprende el mismo. Además, la presente descripción se refiere a un método para fabricar el electrodo. En la presente descripción, el dispositivo electroquímico puede, por ejemplo, ser una batería secundaria de iones de litio, y puede ser una batería tipo toda sólida que usa un electrolito de polímero o un electrolito sólido inorgánico o ambos como un electrolito sólido.

En la presente descripción, el electrodo incluye una fase de mezcla que incluye múltiples materiales activos de electrodo, múltiples electrolitos sólidos inorgánicos y múltiples materiales de carbono fibroso. Aquí, los materiales de carbono fibroso se enredan y disponen de manera cruzada y se unen para formar una estructura de malla tridimensional. En una realización particular de la presente descripción, la estructura de malla tridimensional se forma por el enredo de filamentos de los materiales de carbono fibroso, y puede mostrar una estructura tipo tela no tejida que es similar a una tela no tejida. Es decir, la estructura de malla tridimensional es una estructura tridimensional de los materiales de carbono fibroso dispuestos de manera cruzada, y puede mostrar una forma de una malla tridimensional.

En una realización de la presente descripción, el electrodo puede tener una estructura de malla tridimensional de materiales de carbono fibroso llena de una mezcla (formulación de electrodos) que incluye partículas de electrolito sólido inorgánico y partículas de material activo de electrodo.

En una realización particular de la presente descripción, la estructura de malla de los materiales de carbono fibroso dispuestos de manera cruzada puede derivar de una tela no tejida o estructura de polímero tipo tela no tejida que incluye un material de polímero según se describe más abajo, y puede ser un carburo formado mediante carbonización del material de polímero mediante sinterización a alta temperatura. En una realización de la presente descripción, los materiales de carbono fibroso pueden ser, por ejemplo, nanofibra de carbono (CNF, por sus siglas en inglés). Mientras tanto, el diámetro de los filamentos de los materiales de carbono fibroso puede ser de 100 nm a 5 μm , y en el rango descrito más arriba, el diámetro puede ser de 300 nm o más, 500 nm o más, 700 nm o más, 1 μm o más, 2 μm o más, 3 μm o más, o 4 μm o más, o el diámetro puede ser de 4 μm o menos, 3 μm o menos, 2 μm o menos, 1,5 μm o menos, 1 μm o menos, 800 nm o menos, o 500 nm o menos. Además, en una realización particular de la presente descripción, una relación de aspecto de filamentos de los materiales de carbono fibroso puede ser de más de 50 y, por ejemplo, la longitud de los filamentos puede ser de 50 μm a 500 μm . En una realización de la presente descripción, la longitud de los filamentos puede ser, en el rango descrito más arriba, de 70 μm o más, 100 μm o más, 200 μm o más, 300 μm o más, o 400 μm o más, o la longitud puede ser, en el rango descrito más arriba, de 400 μm o menos, 300 μm o menos, 200 μm o menos, 100 μm o menos, o 70 μm o menos. En una realización de la presente descripción, el diámetro y la longitud de los filamentos pueden identificarse a través de observación de forma a través de un análisis de imágenes SEM. El electrodo que incluye la estructura tridimensional obtenida de esta manera evita la aglomeración de un material conductor o distribución local resultante, y logra una distribución uniforme de un material conductor en el electrodo, lo cual es muy ventajoso en la mejora de la conductividad eléctrica, en comparación con un electrodo obtenido de un lodo de electrodo preparado mediante la simple mezcla con un material conductor como, por ejemplo, CNF o VGCF.

En una realización de la presente descripción, los materiales de carbono fibroso provienen de un material de polímero según se describe más abajo, e incluyen un carburo formado mediante carbonización por sinterización a alta temperatura. La estructura de malla tridimensional incluye un material de carbono que es un carburo formado mediante carbonización de un material de polímero al menos en parte o en su totalidad, o 80 % en volumen o más, 90 % en volumen o más, 95 % en volumen o más, o 99 % en volumen o más del material de polímero.

El material de polímero puede usarse en un proceso de fabricación de tela no tejida común y puede hilarse en filamentos de polímero que tienen el rango descrito más arriba de diámetros y longitudes mediante electrohilado, y el material de polímero no está limitado a un tipo particular y puede incluir cualquier material de polímero que probablemente se carbonice en un material de carbono por un proceso de sinterización descrito más abajo.

En una realización particular de la presente descripción, el material de polímero puede ser una resina termoplástica y/o resina termoestable. Su ejemplo no restrictivo puede incluir cualquiera seleccionado del grupo que consiste en poliolefina, incluidos polietileno y polipropileno, poliéster, incluidos tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, poliamida, incluidos aramida, poliacetato, policarbonato, poliimida, poliariletercetona, polietersulfona, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, naftalato de polietileno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, celulosa, nylon, poliparafenilenobenzobisoxazol, poliacrilato y vidrio, o mezclas de ellos.

Además, en una realización particular de la presente descripción, el electrodo preferiblemente tiene una porosidad muy baja de 0 a 10 % en volumen y permeabilidad al aire indefinidamente medida o inmensurable. Por ejemplo, la permeabilidad al aire del electrodo se encuentra en el rango de 3.000 seg/100 cc o por encima. En una realización particular de la presente descripción, el término "permeabilidad al aire" se refiere al tiempo durante el cual 100 cc de aire pasa a través del electrodo. Puede medirse según JIS P8117. Por consiguiente, la permeabilidad al aire P1 medida en el electrodo que tiene el grosor T1 puede convertirse en la permeabilidad al aire P2 cuando el electrodo es 20 µm de grosor por la ecuación: $P2=(P1 \times 20)/T1$. Su unidad es seg/100 cc, y puede usarse de manera intercambiable con la permeancia al aire y comúnmente indicarse por el valor de Gurely. Mientras tanto, la porosidad puede medirse usando BEL JAPAN BELSORP (instrumento BET) mediante el uso de gas de adsorción como, por ejemplo, nitrógeno, o por un método como, por ejemplo, porosimetría de intrusión de mercurio. De manera alternativa, en una realización de la presente descripción, después de calcular la densidad neta de la capa de material activo de electrodo a partir de la densidad (densidad aparente) del electrodo obtenido (capa de material activo de electrodo), una relación de composición de materiales incluidos en el electrodo (capa de material activo de electrodo) y la densidad de cada componente, la porosidad de la capa de material activo de electrodo puede calcularse a partir de una diferencia entre la densidad aparente y la densidad neta.

En una realización particular de la presente descripción, el electrolito sólido inorgánico en el electrodo está presente en una cantidad de 15 % de peso a 45 % de peso según 100 % de peso del electrodo. Además, el material activo de electrodo en el electrodo está presente en una cantidad de 40 % de peso a 80 % de peso según 100 % de peso del electrodo. Además, la estructura tridimensional de los materiales de carbono fibroso dispuestos de manera cruzada en el electrodo está presente en una cantidad de 5 % de peso a 25 % de peso según 100 % de peso del electrodo.

El electrodo para una batería tipo toda sólida según la presente descripción es tal que los filamentos de los materiales de carbono fibroso que sirven como un conductor se disponen densamente de manera cruzada en la forma de una malla tridimensional de forma tipo tela no tejida. Además, la mezcla que incluye el electrolito sólido inorgánico y el material activo de electrodo se llena en la estructura tridimensional y se dispersa de manera uniforme en el electrodo. Mediante esta característica estructural, el electrodo para una batería tipo toda sólida según la presente descripción tiene una conductividad de electrón más alta que los electrodos convencionales para las baterías tipo toda sólida.

En una realización particular de la presente descripción, el electrolito sólido inorgánico no se limita a un tipo particular de sustancia y puede incluir cualquier tipo de electrolito sólido inorgánico comúnmente usado en baterías tipo toda sólida, y puede seleccionarse y usarse de manera apropiada según las características de la batería.

En una realización de la presente descripción, el electrolito sólido inorgánico puede ser en la forma de partículas, y las partículas pueden incluir al menos un tipo de partículas primarias y partículas secundarias formadas por la aglomeración de partículas primarias. Además, las partículas de electrolito sólido inorgánico pueden tener el tamaño de partícula en el rango de 200 nm a 5 µm.

En una realización particular de la presente descripción, el electrolito sólido inorgánico no se limita a un tipo particular de sustancia y puede incluir al menos uno de electrolito sólido inorgánico como, por ejemplo, un electrolito sólido cristalino, un electrolito sólido no cristalino y un electrolito sólido de cerámica de vidrio. En la presente descripción, el electrolito sólido puede incluir al menos uno seleccionado de un electrolito sólido basado en óxido y un electrolito sólido basado en sulfuro.

En una realización de la presente descripción, el electrolito sólido incluye un electrolito sólido inorgánico basado en óxido en todo o al menos en parte, por ejemplo, 80 % de peso o más, 90 % o más, y 99 % de peso o más del electrolito sólido. Ejemplos específicos del electrolito sólido inorgánico son un compuesto basado en LLTO

(La,Li)TiO₃), Li₆La₂CaTa₂O₁₂, Li₆La₂ANb₂O₁₂(A=Ca, Sr), Li₂Nd₃TeSbO₁₂, Li₃BO_{2.5}N_{0.5}, Li₉SiAlO₈, compuesto basado en LAGP (Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃, donde 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1), compuesto basado en LATP (Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃, donde 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1) como, por ejemplo, Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-P₂O₅, Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_xSi_y(PO₄)_{3-y} (donde 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1), LiAl_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (donde 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1), LiTi_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (donde 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1), compuesto basado en LPS como, por ejemplo, Li₂S-P₂S₅, Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S₄, Li₄SnS₄, Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄, B₂S₃-Li₂S, xLi₂S-(100-x)P₂S₅ (x es 70 ~ 80), Li₂S-SiS₂-Li₃N, Li₂S-P₂S₅-LiI, Li₂S-SiS₂-LiI, Li₂S-B₂S₃-LiI, Li₃N, LISICON, compuesto basado en LIPON (Li_{3+y}PO_{4-x}N_x, donde 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1), compuesto basado en Thio-LISICON como, por ejemplo, Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄, compuesto basado en perovskita ((La, Li)TiO₃), compuesto basado en NASICON como, por ejemplo, LiTi₂(PO₄)₃, compuesto basado en LLZO incluidos litio, lantano, circonio y oxígeno como componentes, y puede incluir uno o más de estos.

En una realización particular de la presente descripción, el material activo de electrodo puede incluir materiales activos de electrodos comúnmente usados en dispositivos electroquímicos que incluyen baterías secundarias de iones de litio. En una realización de la presente descripción, el material activo de electrodo puede ser en la forma de partículas, y las partículas pueden incluir al menos un tipo de partículas primarias y partículas secundarias formadas por la aglomeración de partículas primarias. En una realización particular de la presente descripción, las partículas de material activo de electrodo pueden tener el tamaño de partícula en el rango de 200 nm a 50 μm, y el tamaño de partícula puede ser, en el rango descrito más arriba, de 30 μm o menos, 20 μm o menos, 10 μm o menos, o 5 μm o menos.

En la presente descripción, cuando el electrodo es un electrodo positivo, un material activo de electrodo positivo puede incluir, pero no se limita a, un compuesto en capas como, por ejemplo, óxido de compuesto de manganeso y litio (LiMn₂O₄, LiMnO₂, etc.), óxido de cobalto y litio (LiCoO₂) y óxido de níquel y litio (LiNiO₂) o compuesto con una o más sustituciones de metal de transición; óxido de manganeso y litio de la fórmula química Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (donde x es 0 ~ 0,33), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂; óxido de cobre y litio (Li₂CuO₂); óxido de vanadio como, por ejemplo, LiVsOs, LiFe₃O₄, V₂O₅, Q₁₂V₂O₇; óxido de níquel y litio tipo sitio Ni representado por la fórmula química LiNi_{1-x}M_xO₂ (donde M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, x = 0,01 ~ 0,3, por ejemplo, LiNi_{0.8}Mn_{0.1}O_{0.1}); óxido de compuesto de manganeso y litio representado por la fórmula química LiMn_{2-x}M_xO₂ (donde M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, x = 0,01 ~ 0,1) o Li₂Mn₃MO₈ (donde M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn₂O₄ con sustitución parcial de ion de metal de tierra alcalina para Li en la fórmula química; compuesto de bisulfuro; Fe₂(MoO₄)₃, y mezclas de ellos.

En la presente descripción, cuando el electrodo es un electrodo negativo, un material activo de electrodo negativo puede incluir óxido de metal de litio, carbono como, por ejemplo, carbono no grafitizable y carbono basado en grafito; Li_xFe₂O₃ (0 ≤ x ≤ 1), Li_xWO₂ (0 ≤ x ≤ 1), Sn_xMe_{(a)1-x}Me_{(b)y}Oz (Me_(a): Mn, Fe, Pb, Ge; óxido de compuesto de metal como, por ejemplo, Me_(b): Al, B, P, Si, elementos de los Grupos 1, 2 y 3 en la tabla periódica, halógeno; 0 ≤ x ≤ 1; 1 ≤ y ≤ 3; 1 ≤ z ≤ 8); metal de litio; aleación de litio; aleación basada en silicio; aleación basada en estaño; óxido de metal como, por ejemplo, SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄ y Bi₂O₅; polímero conductor como, por ejemplo, poliacetileno; material basado en Li-Co-Ni; óxido de titanio, y mezclas de ellos.

En una realización de la presente descripción, el electrodo puede incluir un colector de corriente, y el electrodo que tiene la característica descrita más arriba puede recubrirse en al menos una superficie lateral del colector de corriente. El colector de corriente no se limita a un tipo particular cuando tiene alta conductividad mientras no provoca un cambio químico en la batería correspondiente y, por ejemplo, acero inoxidable, cobre, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, o aluminio o acero inoxidable tratado con carbono, níquel, titanio y plata sobre la superficie, y puede seleccionarse de manera adecuada según la polaridad del electrodo. Por ejemplo, cuando el electrodo es un electrodo positivo, una lámina metálica que incluye aluminio puede usarse para el colector de corriente, y cuando el electrodo es un electrodo negativo, una lámina metálica que incluye cobre puede usarse para el colector de corriente. El grosor del colector de corriente no está particularmente limitado, y puede ser, por ejemplo, de 5 μm a 200 μm.

Además, la presente descripción provee un método para fabricar el electrodo para una batería tipo toda sólida que tiene la característica descrita más arriba. Las Figuras 1 a 4 muestran, de forma esquemática, el método de fabricación de electrodos según la presente descripción. Con referencia a esto, el método de fabricación de electrodos según la presente descripción se describirá en detalle.

El método de fabricación de electrodos según la presente descripción incluye (E10) a (E50) de la siguiente manera:

(E10) preparar un precursor de tela no tejida en el cual múltiples filamentos de polímero se unen;

(E20) preparar un lodo de formación de electrodo;

(E30) mezclar el precursor de tela no tejida obtenido en (E10) con el lodo para formar una fase de mezcla;

(E40) secar la fase de mezcla para obtener un electrodo preliminar;

(E50) prensar el electrodo preliminar; y

(E60) una etapa de sinterización de calentamiento del electrodo preliminar prensado para carbonizar los filamentos de polímero.

- 5 En una realización de la presente descripción, entre las etapas, (E10) y (E20) pueden no llevarse a cabo en un orden secuencial, y pueden llevarse a cabo al mismo tiempo, o el proceso de (E10) puede llevarse a cabo después de que el proceso de (E20) se haya llevado a cabo.

10 Primero, un precursor de tela no tejida en el cual los filamentos de polímero se unen se prepara (E10). En la presente descripción, el término "precursor de tela no tejida" representa que los microfilamentos de polímero hilados para fabricar una tela no tejida se depositan o unen simplemente y no han atravesado una etapa de prensado para unir los filamentos. En una realización particular de la presente descripción, el hilado de filamentos puede llevarse a cabo por un método de electrohilado. El electrohilado es un método que obtiene fibras de fase continua que tienen unos pocos nm de diámetro en un mínimo mediante el uso de un campo eléctrico. Un aparato de electrohilado incluye, en general, un suministro de potencia de alto voltaje, una hilera y un colector para recoger fibras. Durante el electrohilado, una solución de polímero y el colector se cargan eléctricamente en los electrodos opuestos. La solución de polímero alimentada a través del extremo de boquilla se estira en una forma cónica (taylor) por una fuerza repulsiva electromagnética y una fuerza de Coulomb bajo el voltaje aplicado y se hila en la forma de filamentos y fibras se recogen en el colector. Cuando se usa el electrohilado, los filamentos pueden formarse finamente en un nivel de diez a unas pocas micras controlando el proceso de hilado que incluye la apertura de la boquilla de hilado y el voltaje y/o rango de corriente y, por consiguiente, es ventajoso para la formación de una tela no tejida con alta porosidad.

25 Mientras tanto, en una realización particular de la presente descripción, el electrohilado es preferiblemente hilado húmedo por el cual los filamentos hilados se unen y/o depositan en una solución. Cuando los filamentos se unen por un método de hilado húmedo, los filamentos unidos se presan de modo tal que los filamentos no se enredan y se distribuyen de manera uniforme en una solución hasta que se forme una tela no tejida y, por consiguiente, es ventajoso para la formación de poros uniformes. Por ejemplo, cuando un precursor de tela no tejida se prepara por un método de hilado húmedo, un material de polímero (p. ej., poliacrilonitrilo) según se describe más arriba se disuelve en un medio de dispersión apropiado, por ejemplo, DMF, para preparar una solución de polímero, que luego se hila en microfilamentos en una solución coagulante como, por ejemplo, etanol, y los filamentos unidos como resultado del hilado se recogen, obteniendo un precursor de tela no tejida. Además, el precursor de tela no tejida puede atravesar un secado por congelación adicional para secar el disolvente como, por ejemplo, el medio de dispersión o la solución coagulante.

35 La Figura 1 muestra un proceso de electrohilado según una realización de la presente descripción, que muestra, de manera esquemática, el filamento 20 de polímero alimentado de un aparato 10 de hilado en una solución 30 coagulante.

40 Posteriormente, se prepara (E20) un lodo de formación de electrodo. El lodo de electrodo puede prepararse dispersando materiales de electrodo que incluyen un electrolito sólido inorgánico y un material activo de electrodo en un disolvente apropiado que incluye uno seleccionado de xileno, ciclopentano, ciclohexano, hexano, hexano anhidro, tolueno, éter, alcohol terciario, amina secundaria, y amina terciaria, o mezclas de ellos. En una realización de la presente descripción, el lodo de electrodo puede prepararse introduciendo sólidos que incluyen partículas de electrolito sólido basado en óxido, por ejemplo, LAGP y partículas de material activo de electrodo en xileno anhidro en una relación de peso de 30:70 y mezclándolos. El método de mezcla puede incluir métodos de mezcla comunes que incluyen mezcla por mortero, y no se limita a un método particular.

50 En una realización de la presente descripción, el material de electrodo puede, de manera opcional, además incluir resina aglutinante. La resina aglutinante provee la resistencia de unión entre materiales de electrodo en un electrodo preliminar, y puede incluir, sin limitación, resina aglutinante basada en PVdF o una resina aglutinante acrílica que se usa como un aglutinante de electrodos. Mientras tanto, en una realización específica de la presente descripción, cuando el electrolito sólido es un electrolito sólido basado en sulfuro, un dispersante del lodo de electrodo preferiblemente incluye un disolvente no polar con el índice de polaridad de 3 o menos y, en esta instancia, la resina aglutinante preferiblemente incluye resina aglutinante basada en caucho según la solubilidad. La resina aglutinante basada en caucho puede incluir al menos uno seleccionado de caucho natural, caucho basado en butilo, caucho basado en bromobutilo, caucho basado en butilo clorado, caucho basado en estireno isopreno, caucho basado en estireno-etileno-butileno-estireno, caucho basado en acrilonitrilo-butadieno-estireno, caucho basado en polibutadieno, caucho basado en nitrilo butadieno, caucho basado en estireno butadieno, caucho basado en estireno butadieno estireno (SBS, por sus siglas en inglés), y caucho basado en monómero de etileno propileno dieno (EPDM, por sus siglas en inglés). En la presente descripción, la resina aglutinante puede perderse o carbonizarse en el electrodo al menos en parte o en su totalidad en una etapa de sinterización descrita más abajo.

65 Posteriormente, se obtiene (E30) una fase de mezcla en la cual el precursor de tela no tejida obtenido en (E10) y el lodo que forma el electrodo se mezclan. La fase de mezcla puede prepararse impregnando el precursor de tela no tejida con el lodo de electrodo de modo tal que el precursor de tela no tejida se llena de lodo de formación de electrodo. A través de esta etapa, sólidos que incluyen partículas de electrolito sólido inorgánico, partículas de

material activo de electrodo y un aglutinante se llenan en poros formados entre los filamentos de polímero dispuestos de manera cruzada del precursor de tela no tejida.

El precursor de tela no tejida existe antes de que los filamentos hilados se compriman y, por consiguiente, tiene un tamaño de poro más grande que la tela no tejida obtenida después de la compresión. Por consiguiente, cuando el precursor de tela no tejida se llena del lodo de formación de electrodo, hay un efecto de mejora de la relación de llenado en comparación con la tela no tejida acabada y es muy ventajoso para la fase dispersa muy uniforme de los componentes, el material conductor, partículas de material activo de electrodo, partículas de electrolito sólido inorgánico y el aglutinante, en el electrodo finalmente preparado. De manera alternativa, en una realización de la presente descripción, la fase de mezcla puede prepararse en la forma de una dispersión en la cual el precursor de tela no tejida y el lodo de electrodo se mezclan y los componentes se dispersan de manera uniforme. En esta instancia, la mezcla del precursor de tela no tejida y el lodo de formación de electrodo puede llevarse a cabo por la mezcla en mortero.

En una realización de la presente descripción, la fase de mezcla puede prepararse en la forma de una dispersión en la cual el precursor de tela no tejida y el lodo de se mezclan y los componentes se dispersan de manera uniforme. En una realización de la presente descripción, la mezcla del precursor de tela no tejida y el lodo de formación de electrodo puede llevarse a cabo por un método de mezcla mecánica (física). El método de mezcla mecánica no se encuentra limitado a un método particular, y puede seleccionarse de forma adecuada de al menos uno de métodos de mezcla manual y mezcla automática. Por ejemplo, la mezcla puede llevarse a cabo introduciendo el precursor de tela no tejida y el lodo de formación de electrodo en un mortero que tiene un volumen predeterminado y mezclando (mezcla con mortero) mediante el uso de la maja, y además, pueden seleccionarse y usarse, de manera apropiada, mezcladores tipo tornillo, tipo impulsor, tipo pala y tipo martillo. El precursor de tela no tejida es tal que los filamentos se unen de manera holgada e irregular como algodón y, mediante este proceso de mezcla, el lodo de formación de electrodo puede penetrar los poros entre los filamentos del precursor de tela no tejida, y el precursor de tela no tejida que tiene baja resistencia mecánica puede parcialmente romperse y puede mezclarse con el lodo para convertirse en un lodo. Mientras tanto, en una realización particular de la presente descripción, la fase de mezcla puede prepararse de modo tal que se recubre sobre la superficie del colector de corriente en un determinado grosor y se introduce en un proceso posterior. La Figura 2 muestra a modo de ejemplo que una fase de mezcla en estado mezclado de los filamentos 20 de polímero y del lodo 40 de formación de electrodo se recubre sobre la superficie del colector 50 de corriente.

Posteriormente, el resultado de (E30) se seca para obtener un electrodo (E40) preliminar. En la etapa de secado, el disolvente en el lodo de formación de electrodo se retira, y los sólidos secos (electrodo preliminar) se obtienen, en la cual los sólidos que incluyen los filamentos de polímero y el material activo de electrodo en el lodo se unen con una resistencia mecánicamente baja. Cuando se incluye la resina aglutinante, la resina aglutinante ayuda en su unión. En la etapa de más arriba, el método de secado no se encuentra limitado a un tipo particular. El secado se lleva a cabo, preferiblemente, en las condiciones de temperatura y tiempo en las cuales no ocurre un cambio de composición o degradación de los componentes, y el secado puede llevarse a cabo en condiciones de temperatura ambiente o calor según sea necesario. Además, aire caliente o aire frío puede añadirse según sea necesario.

Posteriormente, se prensa (E50) el electrodo preliminar como resultado de (E40). En una realización particular de la presente descripción, puede aplicarse una presión apropiada, teniendo en cuenta la porosidad del electrodo finalmente obtenido. En una realización particular de la presente descripción, puede aplicarse una presión en el rango de 100 MPa a 1.000 MPa. La unión de los componentes del electrodo puede mantenerse de forma ajustada por la presión aplicada y, por consiguiente, la estructura del electrodo puede estabilizarse y exhibir una porosidad deseada. En una realización de la presente descripción, el prensado puede llevarse a cabo usando al menos uno seleccionado de forma adecuada de los aparatos de prensado conocidos como, por ejemplo, prensa caliente y prensa hidráulica. La Figura 3 muestra, de forma esquemática, un proceso de prensado según una realización de la presente descripción, y con referencia a la Figura 3, el electrodo preliminar como resultado del secado se prensa hacia abajo por un aparato 60a de prensado superior mientras se soporta sobre un soporte 60b del aparato de prensado.

Luego, se lleva a cabo un proceso de sinterización calentando el electrodo preliminar prensado como resultado de (E50) para carbonizar los filamentos (E60) de polímero. La Figura 4 muestra, de forma esquemática, que los filamentos 20 de polímero se carbonizan en materiales 70 de carbono fibroso según un proceso de sinterización como resultado de la sinterización del electrodo 100 preliminar. Mediante este proceso de sinterización, el material de polímero que constituye el precursor de tela no tejida se carboniza en materiales de carbono fibroso, y, por ejemplo, los materiales de carbono son nanofibra de carbono. En esta etapa, la temperatura de sinterización puede seleccionarse, de manera apropiada, en el rango de alrededor de 500 °C a 1.000 °C, y la selección de la temperatura de sinterización puede ajustarse de manera apropiada según el material de polímero usado. Además, la temperatura de sinterización se encuentra, preferiblemente, en el rango de temperatura en el cual el electrolito sólido inorgánico y el material activo de electrodo usados no se degradan, teniendo en cuenta su propiedad de resistencia al calor. En una realización de la presente descripción, la temperatura de sinterización puede ajustarse, de manera apropiada, en el rango de 600 °C a 1.200 °C según el material de los filamentos de polímero usados y, por ejemplo, en el caso de poliacrilonitrilo, la temperatura de sinterización se controla para mantener el rango de alrededor de

800 °C a 1.000 °C. En una realización de la presente descripción, la sinterización puede llevarse a cabo en gas inerte o atmósfera N₂. Además, el electrolito sólido inorgánico puede sinterizarse mediante este proceso de sinterización. En una realización de la presente descripción, cuando un electrolito sólido inorgánico basado en óxido se usa como la sustancia de electrolito sólido inorgánico, este proceso de sinterización puede aumentar el contacto entre las partículas de electrolito sólido inorgánico y además mejorar la conductividad iónica.

El electrodo para una batería tipo toda sólida según la presente descripción tiene una alta tasa de llenado del lodo que forma el electrodo porque el precursor de tela no tejida se llena con el lodo de formación de electrodo antes de la compresión de modo que el lodo de formación de electrodo puede llenarse de manera uniforme en los poros de la tela no tejida y el proceso de llenado de lodo es seguido por la carbonización de los filamentos de polímero en materiales de carbono fibroso (por ejemplo, CNF) que se usan como un material conductor. Por consiguiente, a diferencia de un lodo de electrodo preparado, en general, mediante la introducción de un material conductor, partículas de material activo de electrodo y un electrolito sólido inorgánico en un disolvente, el problema de coagulación de componentes se resuelve, y cada componente puede exhibir un nivel muy alto de fase de dispersión uniforme en el electrodo. Por consiguiente, la estructura de malla tridimensional de los materiales de carbono fibroso fabricados por el método de fabricación de la presente descripción puede tener un papel en el movimiento del electrón a lo largo del electrodo.

Además, la estructura de malla tridimensional hecha mediante el método descrito más arriba exhibe flexibilidad y rigidez de forma simultánea y, por consiguiente, es menos probable que electrodo que tiene la misma se deforme, y tiene una durabilidad mejorada frente a una fuerza externa aplicada a la batería.

Mientras tanto, la presente descripción provee una batería tipo toda sólida que incluye el electrodo. La batería tipo toda sólida puede incluir un electrodo negativo, un electrodo positivo y una membrana de electrolito sólido interpuesta entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y al menos uno del electrodo negativo y electrodo positivo tiene la característica descrita más arriba.

La membrana de electrolito sólido aísla eléctricamente el electrodo positivo y el electrodo negativo y tiene conductividad iónica, y no está limitada a un tipo particular e incluye aquellas comúnmente usadas como membranas de electrolito para las baterías tipo toda sólida. En una realización particular de la presente descripción, la membrana de electrolito sólido puede incluir al menos uno de un material de electrolito sólido basado en polímero y un material de electrolito sólido inorgánico. El electrolito sólido inorgánico puede incluir un electrolito sólido cristalino, un electrolito sólido no cristalino y un electrolito sólido de cerámica de vidrio. En una realización de la presente descripción, el electrolito sólido puede incluir un electrolito sólido basado en sulfuro, y el electrolito sólido basado en sulfuro puede incluir, por ejemplo, sulfuro de litio, sulfuro de sílice, sulfuro de germanio y sulfuro de boro. Ejemplos específicos de electrolito sólido inorgánico pueden ser un electrolito sólido tipo LPS como, por ejemplo, Li₂S-P₂S₅, Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S₄, Li₄SnS₄, Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄, B₂S₃-Li₂S, xLi₂S-(100-x)P₂S₅ (x es 70 ~ 80), Li₂S-SiS₂-Li₃N, Li₂S-P₂S₅-LiI, Li₂S-SiS₂-LiI, Li₂S-B₂S₃-LiI, Li₃N, LISICON, LIPON (p. ej., Li_{3+y}PO_{4-x}N_x), Thio-LISICON (p. ej., Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄) y LATP (p. ej., Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-P₂O₅), y pueden incluir, pero sin limitación a, uno o más de estos.

De aquí en adelante, la presente descripción se describirá en detalle con referencia a ejemplos. Los ejemplos según la presente descripción pueden, sin embargo, modificarse en muchas formas diferentes y no deben interpretarse como limitados a los ejemplos descritos más abajo. Los ejemplos se proveen para explicar totalmente la presente descripción a las personas con experiencia en la técnica.

1. Fabricación de un electrodo

Ejemplo 1-1

1) Preparación de un precursor de tela no tejida

Poliacrilonitrilo (Mn=100.000g/mol) se ha disuelto en DMF para preparar una solución de 12 % en peso. Después del electrohilado (15kV, la distancia desde una placa de colector de corriente: 10 cm) la solución de polímero preparada en 500 ml de un baño de coagulación de metanol a una velocidad de 1,0 ml/min, un precursor de tela no tejida precipitado se ha recuperado y secado por congelación durante 12 horas para obtener un precursor de tela no tejida. Los filamentos de polímero del precursor de tela no tejida electrohilado se han observado como se muestra en la Figura 5. Como resultado del análisis de forma por imagen SEM, los filamentos de polímero con un diámetro en el rango de alrededor de 500 nm a 2 µm y una longitud en el rango de alrededor de 50 µm a 200 µm se han obtenido en el precursor de tela no tejida. El electrohilado se ha llevado a cabo usando TKD Scientific Inc. (modelo 100).

2) Preparación de un lodo de formación de electrodo

Partículas de material activo de electrodo positivo LiNi_{0.8}Mn_{0.1}O_{0.1} y de electrolito sólido inorgánico Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-P₂O₅ (LATP) se han introducido en NMP en una relación de peso de 70:30 y se ha llevado a cabo la mezcla por mortero en una concentración de 50 % en peso de sólidos para obtener un lodo de formación de electrodo uniforme.

3) Preparación de un precursor de tela no tejida lleno de lodo

El precursor de tela no tejida preparado se ha introducido en el lodo de formación de electrodo preparado y se ha mezclado a través de mezcla con mortero para finalmente obtener una fase de mezcla en la cual el lodo se mezcla entre los filamentos de polímero del precursor de tela no tejida. En esta instancia, la mezcla del electrolito sólido inorgánico y el material activo de electrodo positivo y el precursor de tela no tejida se ha mezclado en una relación de peso de 80:20. La fase de mezcla obtenida se ha cubierto sobre una película fina de aluminio (Al) (20 μm) mediante el uso de una cuchilla raspadora, el disolvente se ha secado en un horno al vacío (80 °C, 12 hr), y se ha llevado a cabo el laminado usando una prensa caliente a 100 °C por una fuerza de 400 Mpa. Después del laminado, un electrodo preliminar (grosor de 100 μm) se ha obtenido, en el cual el material activo de electrodo y el electrolito se han mezclado en la estructura de malla tridimensional tipo tela no tejida.

4) Formación de una red conductora a través de la carbonización de un precursor de tela no tejida

El electrodo preliminar se ha puesto en una cámara de horno de sinterización y se ha tratado térmicamente en atmósfera N_2 a la temperatura controlada del horno de sinterización de 800 °C~1.000 °C para carbonizar fibras de poliacrilonitrilo en el electrodo preliminar y, de esta manera, obtener un electrodo para una batería de estado toda sólida. En esta instancia, el electrodo obtenido para una batería de estado todo sólido tiene una estructura de malla tridimensional en la cual materiales de carbono como resultado de la carbonización de las fibras de poliacrilonitrilo se enredan y disponen de manera cruzada y se unen entre sí, de modo tal que el interior de la estructura de malla se llena de la mezcla del electrolito sólido inorgánico y las partículas de material activo de electrodo.

Ejemplo 2-1

Excepto por una mezcla de un electrolito sólido inorgánico y un material activo de electrodo positivo y un precursor de tela no tejida que se ha mezclado en una relación de peso de 90:10, una membrana de electrolito sólido se ha preparado por el mismo método que el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1-1

Un material activo de electrodo positivo $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{0.1}\text{Ni}$ -sitio óxido de litio-níquel, un electrolito sólido inorgánico $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, un material conductor VGCF (Denka, diámetro: alrededor de 150 nm, longitud promedio: alrededor de 6 μm) y un aglutinante PVDF se han dispersado en NMP en una relación de peso de 52.5:22.5:20:5 para finalmente preparar un lodo con 65 % en peso de sólidos, y esto se ha cubierto en una película fina de aluminio (Al) en un grosor de 200 μm . Posteriormente, el disolvente se ha secado en un horno al vacío (80°C, 12 hr), y el disolvente residual se ha retirado. Luego, se ha llevado a cabo el laminado usando una prensa caliente a 100 °C por una fuerza de 400 MPa. Un electrodo (grosor: 100 μm) se ha obtenido a partir de ello.

Ejemplo comparativo 2-1

Excepto por un material activo de electrodo positivo $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{0.1}\text{Ni}$ -sitio óxido de litio-níquel, un electrolito sólido inorgánico $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, un material conductor VGCF (Denka, diámetro: alrededor de 150 nm, longitud: alrededor de 6 μm) y un aglutinante PVDF se han usado en una relación de peso de 59.5:25.5:10:5, un electrodo (grosor: 100 μm) se ha preparado por el mismo método que el ejemplo comparativo 2-1.

2. Fabricación de una celda simétrica (Ejemplo 1-2, Ejemplo 2-2, Ejemplo comparativo 1-2 y Ejemplo comparativo 2-2)

Una celda simétrica se ha fabricado usando el electrodo obtenido en el ejemplo 1-1, ejemplo 2-1, ejemplo comparativo 1-1 y ejemplo comparativo 2-1. La celda simétrica se ha preparado apilando primer electrodo/membrana de electrolito sólido/segundo electrodo en un orden secuencial, aplicando la presión de 100 MPa y sinterizando a la temperatura de 600 °C. En cada ejemplo, para el primer electrodo y el segundo electrodo, se han usado dos electrodos preparados a través del mismo ejemplo. Es decir, una celda simétrica se ha fabricado usando dos electrodos preparados a través del ejemplo 1-1 para la batería del ejemplo 1-2, y la batería del ejemplo 2-2 ha usado el electrodo obtenido a través del ejemplo 2-1, la batería del ejemplo comparativo 1-2 ha usado el electrodo obtenido a través del ejemplo comparativo 1-1, y la batería del ejemplo comparativo 2-2 ha usado el electrodo obtenido a través del ejemplo comparativo 2-1. Además, la membrana de electrolito sólido ha sido 100 % de $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (LATP).

3. Medición de conductividad iónica

Para cada batería del ejemplo 1-2, ejemplo 2-2, ejemplo comparativo 1-2 y ejemplo comparativo 2-2, los resultados del análisis espectroscópico de impedancia electroquímica se han obtenido en las condiciones de amplitud de 10 mV y rango de barrido de 0,1 Hz a 1 Mhz a 25 °C usando un analizador (instrumento de ciencia biológica VMP3).

4. Medición de conductividad eléctrica

Para cada batería del ejemplo 1-2, ejemplo 2-2, ejemplo comparativo 1-2 y ejemplo comparativo 2-2, se ha medido la resistencia eléctrica usando un analizador multisonda (Hioki).

- 5 Los resultados de la medición de conductividad iónica y resistencia eléctrica se muestran en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1				
	Ejemplo 1-2	Ejemplo 2-2	Ejemplo comparativo 1-2	Ejemplo comparativo 2-2
Electrodo usado	Ejemplo 1-1	Ejemplo 2-1	Ejemplo comparativo 1-1	Ejemplo comparativo 1-2
Grosor (µm) de electrodo	100	100	100	100
Conductividad iónica (mS/cm ²)	$3,9 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-4}$
Resistencia eléctrica (ohm/cm)	0,455	0,322	0,710	0,523

- 10 Como puede verse a partir de la Tabla 1 de más arriba, se ha descubierto que la batería que incluye el electrodo según una realización de la presente descripción exhibe excelentes propiedades de conductividad iónica y propiedades de resistencia eléctrica.

Descripción de numerales de referencia

- 15 10: aparato de hilado
- 20: filamento de polímero
- 30: solución coagulante
- 20 100: electrodo preliminar
- 40: lodo de formación de electrodos
- 25 50: colector de corriente
- 60a: aparato de prensado superior
- 60b: soporte
- 30 200: electrodo
- 70: material de carbono fibroso

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un electrodo para una batería tipo toda sólida, que comprende:
 - 5 preparar un precursor de tela no tejida en el cual múltiples filamentos de polímero se unen;
preparar un lodo de formación de electrodo;
mezclar el precursor de tela no tejida con el lodo de formación de electrodo para formar una fase de mezcla;
10 secar la fase de mezcla para obtener un electrodo preliminar;
prensar el electrodo preliminar; y
15 una etapa de sinterización de tratamiento térmico del electrodo preliminar prensado para carbonizar los filamentos de polímero,
en donde el lodo de formación de electrodo incluye un material activo de electrodo, un electrolito sólido inorgánico y
20 los filamentos de polímero se preparan mediante hilado de un material de polímero por un método de electrohilado.
 2. El método para fabricar un electrodo para una batería tipo toda sólida según la reivindicación 1, en donde el material activo de electrodo y el electrolito sólido inorgánico son en una forma de partículas.
 - 25 3. El método para fabricar un electrodo para una batería tipo toda sólida según la reivindicación 1, en donde el electrolito sólido inorgánico incluye un electrolito sólido inorgánico basado en óxido.
 4. El método para fabricar un electrodo para una batería tipo toda sólida según la reivindicación 1, en donde el prensado se lleva a cabo por un método de prensado en caliente.
 - 30 5. El método para fabricar un electrodo para una batería tipo toda sólida según la reivindicación 1, en donde los filamentos de polímero son de 50 µm a 500 µm de largo.
 - 35 6. Un electrodo para una batería tipo toda sólida fabricada usando el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:
un material activo de electrodo;
40 un electrolito sólido inorgánico; y
materiales de carbono fibroso,
en donde los materiales de carbono fibroso se enredan y disponen de manera cruzada y se unen para formar una
45 estructura de malla tridimensional, un interior de la estructura de malla se llena de una mezcla del electrolito sólido inorgánico y el material activo de electrodo, y los materiales de carbono fibroso son de 50 µm a 500 µm de largo.
 7. El electrodo para una batería tipo toda sólida según la reivindicación 6, en donde el material de carbono deriva de un material de polímero, y es un producto de carbonización obtenido mediante sinterización del material de polímero a alta temperatura en un rango de 500 °C a 1.000 °C.
 - 50 8. El electrodo para una batería tipo toda sólida según la reivindicación 7, en donde el material de polímero es uno seleccionado del grupo que consiste en poliolefina, poliéster, poliamida, poliacetal, policarbonato, poliimida, polietercetona, polietersulfona, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, fluoruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, celulosa y poliparafenilenobenzobisoxazol, o mezclas de ellos.
 - 55 9. El electrodo para una batería tipo toda sólida según la reivindicación 6, en donde el electrolito sólido inorgánico incluye un electrolito sólido inorgánico basado en óxido.
 - 60 10. El electrodo para una batería tipo toda sólida según la reivindicación 9, en donde el electrolito sólido inorgánico basado en óxido incluye al menos uno seleccionado del compuesto basado en LLTO, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaTa}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{ANb}_2\text{O}_{12}$ (A es Ca o Sr), $\text{Li}_2\text{Nd}_3\text{TeSbO}_{12}$, $\text{Li}_3\text{BO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$, compuesto basado en LAGP, compuesto basado en LATP, $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ (donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{LiAl}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), compuesto basado en LISICON, compuesto basado en LIPON, compuesto basado en perovskita, compuesto basado en NASICON y compuesto basado en LLZO.
 - 65

FIG. 1

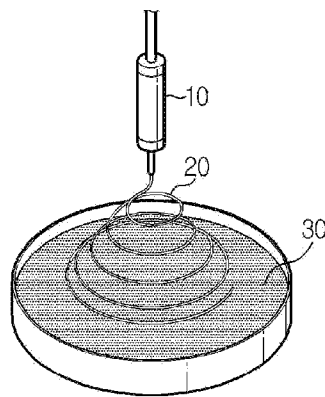


FIG. 2

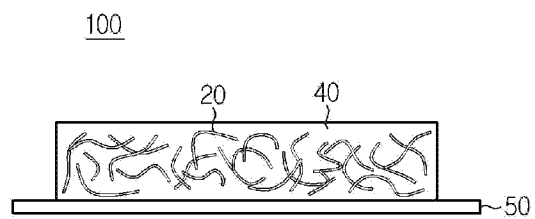


FIG. 3

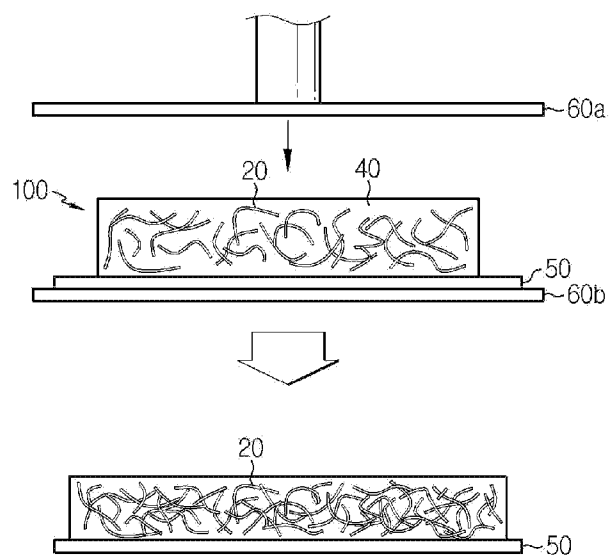


FIG. 4

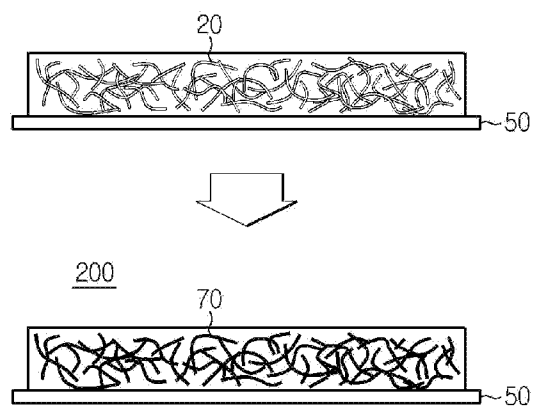


FIG. 5

