

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 008 021**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2020** **PCT/KR2020/006158**
87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2020** **WO20231121**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2020** **E 20804982 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025** **EP 3806198**

54 Título: **Batería secundaria de litio**

30 Prioridad:

14.05.2019 KR 20190056447
08.05.2020 KR 20200055448

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YUN, HYUNWOONG;
KIM, YOUNGDEOK y
HAH, HOEJIN

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 008 021 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

Batería secundaria de litio

5 **Campo técnico****Referencia cruzada a la solicitud relacionada**

10 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0056447 presentada el 14 de mayo de 2019 y la solicitud de patente coreana n.º 10-2020-0055448 presentada el 8 de mayo de 2020 ante la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

La invención se refiere a una batería secundaria de litio que tiene una característica de vida útil mejorada.

15 **Antecedentes de la técnica**

Con el rápido desarrollo de las industrias eléctrica, electrónica, de comunicaciones e informática, existe una creciente demanda de baterías de alta capacidad. Con el fin de satisfacer tal demanda, se está prestando atención a una batería secundaria de metal de litio que usa como ánodo metal de litio o aleación de litio, y que tiene una alta densidad de energía.

25 La batería secundaria de metal de litio es una batería secundaria que usa metal de litio o aleación de litio como ánodo. El metal de litio tiene una densidad baja de 0,54 g/cm³ y un potencial de reducción convencional muy bajo de -3,045 V (basándose en SHE: electrodo de hidrógeno convencional) y, por tanto, está recibiendo la mayor atención como material de electrodo de batería de alta densidad de energía.

En el caso de una batería secundaria de metal de litio de este tipo, a diferencia de la batería secundaria de iones de litio existente, se deposita un revestimiento de metal de litio sobre un ánodo y se carga, y se separa y se descarga, en donde la dendrita de litio puede crecer en el ánodo. Si la dendrita de litio crece de manera no uniforme sobre la superficie de un ánodo, puede dañarse un separador interpuesto entre un cátodo y un ánodo y generar un cortocircuito interno, lo que puede provocar ignición. Por tanto, es necesario contar con una tecnología que previene el crecimiento de la dendrita de litio.

35 El documento EP 3 136 475 A1 divulga una batería de metal de litio que incluye un ánodo de metal de litio, una capa de protección que comprende un polímero y una sal de un metal del grupo 1 ó 2 y un aditivo que contiene nitrógeno dispuesto sobre el ánodo, un cátodo y un electrolito líquido que comprende un disolvente orgánico, en donde uno o ambos de la sal de metal y el aditivo son insolubles en el disolvente orgánico.

40 **Divulgación****Problema técnico**

45 Un objeto de la invención es proporcionar una batería secundaria de litio que pueda prevenir la degradación de la característica de vida útil y el cortocircuito de la celda debido al crecimiento de la dendrita de litio, en donde se minimizan las reacciones secundarias de un electrolito.

Solución técnica

50 Con el fin de lograr el objeto, se proporciona una batería secundaria de litio que comprende un cátodo, un ánodo, un separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo, y un electrolito,

en donde el ánodo comprende un colector de corriente, una capa de protección de película de poliolefina porosa modificada superficialmente de manera hidrófila y, opcionalmente, una capa de metal de litio interpuesta entre el colector de corriente y la capa de protección,

55 la capa de protección de película de poliolefina porosa tiene un ángulo de contacto con un electrolito preparado disolviendo LiFSI en una mezcla de disolventes de policarbonato y carbonato de dimetilo de una razón en volumen de 3:7 a una concentración de 3,5 M, de 40° o menos, y

60 el electrolito comprende un disolvente orgánico y sales de litio, y comprende la sal de litio a una concentración de 2 M a 7 M.

La capa de protección de película de poliolefina porosa puede modificarse superficialmente de manera hidrófila mediante tratamiento con plasma.

65 La poliolefina porosa puede ser un polímero de monómeros olefínicos, o un copolímero de monómeros olefínicos y

monómeros polares.

En donde, los monómeros olefinicos pueden ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1,3-butadieno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, y 1-eicoseno.

Además, los monómeros polares pueden ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido carboxílico insaturado y derivados del mismo; derivados de estireno; (met)acrilamida y derivados de la misma; acrilonitrilo y derivados del mismo; y alquilvinilcetona C1-6.

Preferiblemente, los monómeros polares pueden ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo y metilvinilcetona.

La permeabilidad al aire de la película de poliolefina porosa puede ser de 300 s/100 cc o menos.

El grosor de la capa de protección de película de poliolefina porosa puede ser de 1 a 30 μm .

El tamaño de poro de la capa de protección de película de poliolefina porosa puede ser de 10 a 1000 nm, y la porosidad puede ser del 20 al 80 %.

En el electrolito, el disolvente orgánico puede ser un disolvente a base de carbonato, un disolvente a base de éter, un disolvente a base de fosfato, o una combinación de los mismos. Específicamente, el disolvente a base de carbonato puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), y carbonato de butileno (BC), y

el disolvente a base de éter puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en dibutil éter, tetraglima, diglima, dimetoxietano, 2-metiltetrahidrofurano, y tetrahidrofurano.

En el electrolito, la sal de litio puede ser LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (en donde x e y son números naturales), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, bis(fluorosulfonil)imida de litio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, bis(perfluoroetilsulfonil)imida de litio, (fluorosulfonil)(nonafluorobutanossulfonil)imida de litio, (fluorosulfonil)(trifluorometanosulfonil)imida de litio, o una combinación de los mismos.

El cátodo puede comprender uno o más materiales activos de cátodo seleccionados del grupo que consiste en óxido de litio-manganeso, óxido de litio-cobalto, óxido de litio-níquel, óxido de litio-níquel-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto, óxido de litio-manganeso-cobalto, y óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto.

Según una realización, el cátodo puede comprender material activo de cátodo de níquel-cobalto-manganeso.

Efecto de la invención

La batería secundaria de litio de la invención exhibe excelentes características de vida útil y estabilidad, porque se minimizan las reacciones secundarias de un electrolito y se inhibe eficazmente el crecimiento no uniforme de la dendrita de litio.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra las fotografías de las superficies de las capas de protección del ánodo después de cargar las baterías del ejemplo comparativo 2 y del ejemplo 1 una vez, y luego descomponerlas.

Mejor modo

Modo de la invención

Los términos usados en el presente documento son únicamente para explicar realizaciones específicas, y no se pretende que limiten la invención. Una expresión singular incluye una expresión plural de la misma, a menos que se indique expresamente o resulte obvio del contexto que tal no es la intención. Tal como se usan en el presente documento, se pretende que los términos "comprender" o "tener", etc. designen la existencia de una característica, una etapa, un elemento constructivo o combinaciones de los mismos practicados, y no se pretende que excluyan la posibilidad de la existencia o adición de una o más características, etapas, elementos constructivos o combinaciones de los mismos adicionales.

Aunque pueden realizarse diversas modificaciones a la invención y la invención puede tener diversas formas, a continuación se ilustrarán y explicarán en detalle ejemplos específicos. Sin embargo, debe entenderse que no se pretende que esto limite la invención a una divulgación específica, y que la invención incluye todas las modificaciones, equivalentes o reemplazos de la misma tal como se abarca en las reivindicaciones adjuntas.

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

Según una realización de la invención, se proporciona una batería secundaria de litio que comprende un cátodo, un ánodo, un separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo, y un electrolito,

en donde el ánodo comprende un colector de corriente, una capa de protección de película de poliolefina porosa modificada superficialmente de manera hidrófila y, opcionalmente, una capa de metal de litio interpuesta entre el colector de corriente y la capa de protección,

la capa de protección de película de poliolefina porosa tiene un ángulo de contacto con un electrolito preparado disolviendo LiFSI en una mezcla de disolventes de policarbonato y carbonato de dimetilo de una razón en volumen de 3:7 a una concentración de 3,5 M, de 40° o menos, y

el electrolito comprende un disolvente orgánico y sales de litio, y comprende la sal de litio a una concentración de 2 M a 7 M.

Con el fin de mejorar la estabilidad y las características de vida útil de una batería secundaria de metal de litio que usa metal de litio como material activo del ánodo, se incluye una capa de protección de película de poliolefina porosa modificada superficialmente de manera hidrófila en un ánodo. La capa de protección tiene una estructura de poro de tamaño nanométrico uniforme, lo que induce un crecimiento uniforme de la dendrita de litio durante la carga/descarga de una batería, y es hidrófila y tiene una excelente humectabilidad, exhibiendo así una alta compatibilidad (afinidad) con electrolitos de alta concentración. Por tanto, la batería secundaria de litio que comprende un ánodo al que se aplica la capa de protección puede exhibir un excelente rendimiento de batería, porque se mejoran el cortocircuito de una batería debido al crecimiento no uniforme de la dendrita de litio y la degradación de la característica de vida útil debido a las reacciones secundarias de un electrolito.

El ánodo comprende un colector de corriente, una capa de protección de película de poliolefina porosa y, opcionalmente, una capa de metal de litio interpuesta entre el colector de corriente y la capa de protección.

El colector de corriente no está limitado específicamente siempre que no induzca un cambio químico en una batería y tenga conductividad y, por ejemplo, pueden usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón hornado, cobre o acero inoxidable con superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata y similares, aleación de aluminio-cadmio, y similares. Además, puede tener diversas formas, tal como una película con/sin pequeñas irregularidades sobre la superficie, una lámina, una hoja, una red, un material poroso, un cuerpo espumoso, un material textil no tejido, y similares.

El grosor del colector de corriente no está limitado específicamente, pero puede ser preferiblemente de 3 a 30 μm , más preferiblemente de 10 a 20 μm . Si el grosor del colector de corriente es mayor de 30 μm , la capacidad por volumen de un electrodo puede disminuir, y si es menor de 3 μm , pueden generarse pliegues durante la fabricación de un electrodo.

La capa de material activo de electrodo se incluye opcionalmente. Es decir, el electrodo de la invención puede comprender un colector de corriente y una capa de protección sin una capa de material activo de electrodo, o puede comprender un colector de corriente, una capa de material activo de electrodo, y una capa de protección. En donde, la capa de material activo de electrodo puede estar interpuesta entre el colector de corriente y la capa de protección, y el electrodo puede tener una estructura en donde un colector de corriente, una capa de material activo de electrodo y una capa de protección están apilados secuencialmente. En el caso de un electrodo sin una capa de material activo de electrodo, se deposita un revestimiento de metal de litio entre el colector de corriente y la capa de protección durante la carga/descarga después del ensamblaje de la batería y, por tanto, puede producirse una capa de material activo de electrodo durante el uso de una batería.

La capa de material activo de electrodo comprende metal de litio como material activo, y puede comprender además uno o más seleccionados del grupo que consiste en aleación de litio, óxido complejo de litio metálico, óxido complejo de titanio que contiene litio (LTO) y combinaciones de los mismos. En donde, la aleación de litio comprende elementos que pueden alearse con litio, y como elementos que pueden alearse con litio, pueden mencionarse Si, Sn, C, Pt, Ir, Ni, Cu, Ti, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al o combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, la capa de material activo de electrodo puede ser metal litio o aleación de litio, más preferiblemente metal de litio.

El grosor de la capa de material activo de electrodo puede ser de 0 a 40 μm , preferiblemente de 5 a 40 μm , más preferiblemente de 5 a 20 μm .

Un método para formar una capa de material activo de electrodo sobre el colector de corriente no está específicamente limitado y pueden usarse métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, la capa de material activo de electrodo puede formarse depositando o recubriendo metal de litio o aleación de litio sobre el colector de corriente mediante un procedimiento en seco o húmedo, o laminando una hoja o lámina de metal de litio ya preparada sobre el colector de corriente.

La poliolefina porosa usada como capa de protección del ánodo puede ser un polímero de monómeros olefínicos, o un copolímero de monómeros olefínicos y monómeros polares.

Como ejemplos específicos de los monómeros olefínicos, pueden mencionarse uno o más seleccionados del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1,3-butadieno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, y 1-eicoseno.

Los monómeros polares son compuestos que tienen un momento dipolar grande en comparación con los monómeros olefínicos, y significan olefinas que tienen uno o más grupos funcionales polares. Dado que una película de poliolefina porosa preparada usando monómeros polares como comonómeros tiene alta hidrofilia, puede exhibir una excelente afinidad con un electrolito en donde se disuelven altas concentraciones de sales de litio, reduciendo así la resistencia de la batería y mejorando las propiedades de salida.

Como monómeros polares, pueden mencionarse ácido carboxílico insaturado y derivados del mismo, tales como acetato de vinilo, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, y similares; estireno y derivados de estireno, tales como α -metilestireno; (met)acrilamida, tales como acrilamida, metacrilamida y derivados de las mismas; acrilonitrilo y derivados del mismo; alquil C1-6 vinil cetona, tales como metil vinil cetona, y similares, y pueden usarse en combinaciones. En donde, el "ácido (met)acrílico" se usa para significar ácido acrílico y ácido metacrílico, "(met)acrilato" se usa para significar acrilato y metacrilato, y "(met)acrilamida" se usa para significar acrilamida y metacrilamida.

Más específicamente, los monómeros polares pueden ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, y metilvinilcetona.

Según una realización, la película de poliolefina porosa puede ser polietileno (PE), polipropileno (PP), copolímero de etileno y acetato de vinilo (etileno-acetato de vinilo, EVA), copolímero de etileno y ácido acrílico (etileno-ácido acrílico, EAA), o copolímero de etileno y acrilato de etilo (etileno-acrilato de etilo, EEA), pero no se limita a los mismos.

Habitualmente, dado que la película de poliolefina es un polímero de monómeros olefínicos y exhibe hidrofobia, cuando se usa un electrolito que contiene una alta concentración de sales de litio, la humectabilidad se reduce y, por tanto, no pueden lograrse las propiedades electroquímicas deseadas. Por tanto, mediante la modificación de la superficie hidrófila de la capa de protección de película de poliolefina porosa mediante tratamiento con plasma, se mejora la afinidad con el electrolito de alta concentración. Tal como se explicó anteriormente, aunque la poliolefina preparada usando monómeros polares juntos exhibe una hidrofilia mejorada en comparación con la poliolefina preparada usando solo monómeros olefínicos, puede tener una hidrofilia mejorada adicionalmente mediante el tratamiento con plasma.

El gas activo para el tratamiento con plasma puede ser nitrógeno, oxígeno, aire, argón, helio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, ozono, silano, alcano, fluoroalcano y similares, y preferiblemente, nitrógeno, oxígeno, aire, argón o una mezcla de los mismos.

El tratamiento con plasma puede realizarse usando plasma de radiofrecuencia, plasma de frecuencia de resonancia ciclotrón o plasma de microondas, o descarga de corona, y específicamente, puede usarse descarga de corona. La descarga de corona puede llevarse a cabo sin suministrar gas inerte tal como se describió anteriormente.

La descarga de corona puede realizarse a presión atmosférica, usando una salida de plasma de 1 a 10 kW, más preferiblemente de 100 a 3000 W, y lo más preferiblemente de 100 a 500 W.

Durante el tratamiento con plasma, una distancia (distancia de exposición) entre una boquilla y una película de poliolefina porosa puede ser de 0,1 a 300 mm, más preferiblemente de 1 a 200 mm, incluso más preferiblemente de 1 a 50 mm, lo más preferiblemente de 1 a 10 mm.

Mediante el tratamiento con plasma explicado anteriormente, la superficie de la capa de protección de película de poliolefina porosa se modifica de manera hidrófila, exhibiendo de ese modo una excelente humectabilidad incluso con respecto a un electrolito de alta concentración que tiene alta viscosidad.

La capa de protección de película de poliolefina porosa modificada superficialmente de manera hidrófila puede tener un ángulo de contacto con un electrolito preparado disolviendo LiFSI en una mezcla de disolventes de policarbonato y carbonato de dimetilo de una razón en volumen de 3:7 a una concentración de 3,5 M, de 40° o menos, 30° o menos, o 20° o menos. A medida que el ángulo de contacto está más cerca de 0°, la hidrofilia es más excelente y, por tanto, no hay un límite inferior para el ángulo de contacto con el agua, y puede ser 0°. El ángulo de contacto puede medirse mediante un método de gota sésil en donde se dejan caer gotas de líquido de un electrolito sobre la superficie de una capa de protección y se dejan durante 30 minutos, y luego se mide el ángulo de contacto usando un microscopio.

Dado que la capa de protección de película de poliolefina porosa tiene poros de tamaño nanométrico uniformes, permite que la dendrita de litio crezca uniformemente sobre la superficie de un electrodo durante la carga/descarga de una batería. De ese modo, pueden evitarse daños a una capa de protección y a un separador, provocados por el crecimiento no uniforme de la dendrita de litio, y el cortocircuito resultante de la batería, y, por tanto, pueden mejorarse notablemente la estabilidad y las características de vida útil de una batería.

Con el fin de asegurar los efectos anteriores, el tamaño de poro de la capa de protección de película de poliolefina porosa puede ser de 10 a 1000 nm, o de 10 a 100 nm, preferiblemente de 20 a 50 nm. Si el tamaño de poro de la capa de protección es de menos de 10 nm, la resistencia puede aumentar en la transferencia de iones de litio, y si es de más de 1000 nm, la elasticidad de la capa de protección de película de poliolefina porosa puede disminuir. En donde, el tamaño de poro puede medirse usando equipos de medición de distribución de tamaño de poro disponibles comercialmente y, por ejemplo, puede medirse mediante un método de adsorción de N₂ usando el equipo BELSORP-miniX de la empresa SOLETEX.

La permeabilidad al aire de la capa de protección de película de poliolefina porosa puede ser de 300 s/100 cc o menos, o de 250 s/100 cc o menos, o de 220 s/100 cc o menos, y de 50 s/100 cc o más, de 100 s/100 cc o más, o de 120 s/100 cc o más. Si la permeabilidad al aire de la capa de protección supera los 300 s/100 cc, la elasticidad puede disminuir, lo que provoca problemas en cuanto a propiedades mecánicas, y si es inferior a 50 s/100 cc, la resistencia puede aumentar. La permeabilidad al aire puede medirse usando el medidor de permeabilidad al aire Gurley según la norma JIS P-8117, y el método de medición de la permeabilidad al aire se explicará en detalle en los ejemplos a continuación.

Además, la porosidad de la capa de protección de película de poliolefina porosa es preferiblemente del 20 al 80 %, más preferiblemente del 30 al 70 %, o del 40 al 50 %. La porosidad es un valor numérico que se calcula midiendo la densidad real, el grosor y la masa de la capa de protección de película de poliolefina porosa y, específicamente, puede derivarse de la siguiente ecuación.

[Ecuación 1]

Porosidad (%) = (1 - (densidad medida de la capa de protección de película de poliolefina porosa / densidad teórica de la poliolefina)) X 100

Si la porosidad de la capa de protección es de menos del 20 %, la resistencia puede aumentar en la transferencia de iones de litio y, si supera el 80 %, las propiedades mecánicas de la capa de protección, tales como la elasticidad, pueden degradarse. Por tanto, es preferible que se cumpla el intervalo anterior.

El grosor de la capa de protección de película de poliolefina porosa puede controlarse apropiadamente según las construcciones de un electrodo y una batería y, por ejemplo, puede estar en el intervalo de 1 a 30 μm, o de 3 a 10 μm. Dentro del intervalo de grosor mencionado anteriormente, puede inhibirse eficazmente el crecimiento de dendrita de litio y el crecimiento no uniforme.

Mientras tanto, el electrolito comprende un disolvente orgánico y sales de litio, y comprende sales de litio a una concentración de 2 M a 7 M, o de 3 M a 5 M.

Si la concentración molar de sales de litio de un electrolito es alta, puede minimizarse el deterioro de la vida útil de la batería debido a reacciones secundarias de un electrolito. Específicamente, un disolvente libre que no solvata iones de litio, existentes en un electrolito, provoca preferentemente reacciones secundarias durante la carga/descarga de una batería, y si se usa un electrolito de alta concentración, la cantidad de disolvente libre se reduce, disminuyendo de ese modo las reacciones secundarias de un electrolito. En particular, una batería secundaria de metal de litio que usa metal de litio como material activo del ánodo genera reacciones secundarias más graves de un electrolito durante la carga, lo que tiene la influencia más adversa en la vida útil de la batería. Sin embargo, mediante la aplicación de electrolito de alta concentración, el problema mencionado anteriormente puede resolverse para mejorar notablemente la vida útil de la batería. En donde, el electrolito de alta concentración significa un electrolito que tiene una concentración molar de sales de litio de 2 M o más.

Sin embargo, la concentración molar de sales de litio es de más de 7 M, la viscosidad de un electrolito puede llegar a

ser demasiado alta y la cantidad total de sales de litio puede no disociarse y, por tanto, es preferible que se cumpla el intervalo anterior.

El disolvente orgánico incluido en el electrolito es un disolvente orgánico no acuoso, y pueden usarse sin limitaciones disolventes de carbonato, éster, éter, cetona, alcohol, fosfato y similares, habitualmente usados en la técnica. Según una realización, como disolvente orgánico, puede usarse un disolvente a base de carbonato, un disolvente a base de éter, un disolvente a base de fosfato, o combinaciones de los mismos. En caso de usar un disolvente a base de carbonato y/o un disolvente a base de éter, puede disociar adecuadamente las sales de litio y tiene baja viscosidad y, por tanto, tiene una conductividad iónica relativamente excelente.

Como disolvente a base de carbonato, pueden usarse uno o más seleccionados del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC), y carbonato de fluoroetileno (FEC). Según una realización, como disolvente a base de carbonato, puede usarse una mezcla de disolventes de DMC y PC con una razón en volumen de 10:1 a 1:1, o de 7:3 a 1:1, o puede usarse una mezcla de disolventes de EMC y FEC con una razón en volumen de 10:1 a 7:3, o de 9:1 a 7:3.

Como disolvente a base de éter, pueden usarse uno o más seleccionados del grupo que consiste en dimetil éter (DME), dietil éter (DEE), dibutil éter (DBE), tetraglima, diglima, dimetoxietano, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, y 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3-tetrafluoropropil éter (TTE). Entre ellos, pueden usarse de forma más apropiada DME, DEE, TTE y similares.

En caso de que el disolvente a base de carbonato y el disolvente a base de éter se usen en combinación, la razón de mezclado no está limitada específicamente y puede controlarse adecuadamente según el rendimiento deseado de la batería. Por ejemplo, puede usarse una mezcla de disolventes de DMC y TTE de una razón en volumen de 10:1 a 1:1, o de 7:3 a 1:2.

Como disolvente a base de fosfato, pueden usarse uno o más seleccionados del grupo que consiste en fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de cresildifenilo, fosfato de octildifenilo, fosfato de bifenildifenilo, fosfato de trioctilo y fosfato de tributilo, pero no se limitan a ellos.

Como sal de litio usada en el electrolito, pueden mencionarse LiPF_6 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{Li}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (en donde x e y son números naturales), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, bis(oxalato)borato de litio (LiBOB), bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI), bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI), bis(perfluoroetilsulfonil)imida de litio (LiBETI), (fluorosulfonil)(nonafluorobutanossulfonil)imida de litio (LiNFSI), (fluorosulfonil)(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiFTI o LiFTA), o combinaciones de los mismos.

El electrolito puede comprender además aditivos habitualmente incluidos en un electrolito para una batería secundaria de litio, además del disolvente orgánico y las sales de litio. Por ejemplo, el electrolito puede comprender además compuestos de carbonato de vinileno o carbonato de etileno tales como carbonato de difluoroetileno, carbonato de cloroetileno, carbonato de dicloroetileno, carbonato de bromoetileno, carbonato de dibromoetileno, carbonato de nitroetileno, carbonato de cianoetileno, carbonato de fluoroetileno, y similares, como aditivos, para mejorar la vida útil de la batería.

Mientras tanto, el cátodo comprende una capa de material activo del cátodo formada sobre un colector de corriente del cátodo.

El colector de corriente del cátodo no está limitado específicamente siempre que no induzca cambios químicos en una batería y tenga alta conductividad y, por ejemplo, pueden usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón hornado, o aluminio o acero inoxidable con superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata y similares. El colector de corriente puede tener diversas formas, tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumoso, un material textil no tejido, y similares. El grosor del colector de corriente puede estar en el intervalo de 3 ~ 500 μm , pero no está limitado a esto.

La capa de material activo del cátodo puede prepararse aplicando una suspensión de material activo del cátodo preparada mezclando material activo del cátodo, agente conductor y aglutinante en presencia de un disolvente orgánico sobre el colector de corriente, secando y laminando.

Como material activo del cátodo, pueden usarse sin limitaciones compuestos capaces de intercalación y desintercalación reversibles del litio, conocidos en la técnica. Específicamente, el material activo del cátodo puede ser óxido de metal complejo de litio que comprende uno o más metales tales como cobalto, manganeso, níquel, o aluminio, y litio.

Como óxido de metal complejo de litio, pueden mencionarse óxido de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4), óxido de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2), óxido de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2), óxido de litio-níquel-

manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (en donde, $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (en donde, $0 < z < 2$)), óxido de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ (en donde, $0 < y_1 < 1$)), óxido de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ (en donde, $0 < y_2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ (en donde, $0 < z_1 < 2$)), óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (en donde, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r_1 < 1$, $p+q+r_1=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (en donde, $0 < p_1 < 2$, $0 < q_1 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_1+q_1+r_2=2$)), u óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (en donde, M es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, p_2 , q_2 , r_3 y s_2 son fracciones atómicas de cada elemento, y $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$, $p_2+q_2+r_3+s_2=1$)), y similares, y entre ellos, pueden incluirse uno o más compuestos de dos o más.

Entre ellos, el óxido de complejo de metal de litio puede ser LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$), u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$), y similares, ya que pueden aumentar la característica de capacidad y la estabilidad de la batería.

Según una realización, el material activo del cátodo puede ser óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto. El óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto, también conocido como material activo de NCM, tiene una excelente eficiencia económica ya que una parte de los costosos componentes de cobalto se reemplazan con manganeso y, al mismo tiempo, tiene alta capacidad y estabilidad y, por tanto, puede usarse preferiblemente. Específicamente, el material activo del cátodo puede ser $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$.

El material conductor se usa para dar conductividad a un electrodo, puede usarse cualquier material electrónicamente conductor siempre que no provoque un cambio químico en una batería y sea electrónicamente conductor, y por ejemplo, puede usarse material carbonoso como grafito natural, grafito artificial, negro de carbono, negro de acetileno, negro de ketjen, fibra de carbono, y similares; material metálico tal como polvo metálico tal como cobre, níquel, aluminio, plata, y similares, o fibra metálica; polímero conductor tal como derivados de polifenileno; o una mezcla de los mismos.

El aglutinante funciona para unir adecuadamente partículas de material activo entre sí y para unir adecuadamente material activo a un colector de corriente y, como ejemplos representativos, pueden mencionarse poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo) carboxilado, poli(fluoruro de vinilo), polímero que contiene óxido de etileno, polivinilpirrolidona, poliuretano, politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), polietileno, polipropileno, caucho de estireno-butadieno, caucho de estireno-butadieno acrilado, resina epoxídica, nailon, y similares, pero el aglutinante no se limita a los mismos.

El separador separa un ánodo y un cátodo y proporciona una ruta de transferencia de iones de litio, y pueden usarse los que se usan habitualmente en una batería de litio. Es decir, pueden usarse aquellos que tienen baja resistencia a la transferencia de iones del electrolito y excelente humectabilidad del electrolito. Por ejemplo, puede seleccionarse de fibra de vidrio, poliéster, teflón, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE) o combinaciones de los mismos, y puede estar en forma de material textil no tejido o material textil tejido. Por ejemplo, en una batería de iones de litio, se usa principalmente un separador de polímero a base de poliolefina, tal como polietileno, polipropileno, y similares, y puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o material polimérico para asegurar la resistencia al calor o la resistencia mecánica y, opcionalmente, puede usarse en una sola capa o en múltiples capas. Según una realización, puede usarse un separador preparado recubriendo un material de recubrimiento cerámico que contiene partículas cerámicas y un polímero aglutinante iónico en ambos lados de un sustrato de polímero a base de poliolefina.

La batería secundaria de litio de la invención puede lograr una alta densidad de energía usando metal de litio como material activo del ánodo e inducir un crecimiento uniforme de la dendrita de litio mediante la capa de protección de película de poliolefina porosa formada en el ánodo y, por tanto, exhibe una excelente estabilidad y características de vida útil. Además, la batería secundaria de litio de la invención puede minimizar las reacciones secundarias de un electrolito durante la carga/descarga de una batería, usando un electrolito que contiene una alta concentración de sales de litio.

A continuación en el presente documento, se presentan ejemplos preferibles para una mejor comprensión de la invención, pero estos ejemplos se presentan sólo como ilustraciones de la invención, y es obvio para un experto habitual en la técnica que pueden realizarse diversas modificaciones y alteraciones dentro de las categorías e ideas técnicas de la invención, y tales modificaciones y alteraciones están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo

Ejemplo de preparación 1: Preparación de película de polipropileno (PP) porosa

Se alimentó resina de polipropileno (PP) (Toray Industries, Inc.) a una prensa extrusora de un solo husillo (velocidad de descarga de 10 kg/hora) y se extruyó en estado fundido a 230 °C. Se retiró la materia extraña de la resina de PP extruida usando un filtro de disco de hojas en donde se colocaron 5 piezas de filtros sinterizados cortados a 10 µm

(área de filtración: 65000 mm²) y, luego, se hizo pasar la resina a través de un filtro de malla de alambre (área de filtración: 20000 mm²) cortado a 30 µm. Después de eso, se descargó desde una matriz en forma de T a un tambor de colada cuya temperatura de superficie se controló hasta 120 °C, y se sometió a colada de manera que entrara en contacto con el tambor durante 20 segundos, obteniendo de ese modo una lámina sin estirar. Posteriormente, se precalentó usando un rodillo cerámico calentado hasta 120 °C, estirando de ese modo en dirección de la máquina de la chapa a una relación de estirado de 2. Posteriormente, se sujetó la parte final con una pinza y se introdujo en una máquina tensora de estirado, y se estiró a 150 °C a una razón de estirado de 4, velocidad de estirado del 50 %/min. Mientras se aplicaba un 10 % de relajación en dirección transversal, se realizó un tratamiento térmico a 140 °C durante 7 segundos, obteniendo de ese modo una película de PP porosa con un grosor de 10 µm.

Ejemplo de preparación 2: Preparación de película de polietileno (PE) porosa

Se obtuvo una película de PE porosa mediante el mismo método que el ejemplo de preparación 1, excepto que se usó resina de polietileno (PE) (Toray Industries, Inc.) en lugar de resina de polipropileno.

Ejemplo de preparación 3: Preparación de película de acetato de etileno-vinilo (EVA) porosa

Se alimentó resina de EVA (LG Chem.) a una prensa extrusora de un solo husillo (velocidad de descarga de 5 kg/hora) y se extruyó en estado fundido a 160 °C. Se retiró materia extraña usando un filtro de disco de hojas en donde se colocaron 5 piezas de filtros sinterizados cortados a 10 µm (área de filtración: 65000 mm²) y, luego, se hizo pasar la resina extruida a través de un filtro de malla de alambre (área de filtración: 20000 mm²) cortado a 30 µm. Posteriormente, se descargó desde una matriz en forma de T a un tambor de colada cuya temperatura de superficie se controló hasta 120 °C, y se sometió a colada de manera que entrara en contacto con el tambor durante 20 segundos, obteniendo de ese modo una lámina sin estirar. Posteriormente, se precalentó usando un rodillo cerámico calentado hasta 100 °C, estirando de ese modo en dirección de la máquina a una relación de estirado de 2. Posteriormente, se sujetó la parte final con una pinza y se introdujo en una máquina tensora de estirado, y se estiró a 120 °C a una razón de estirado de 4, velocidad de estirado del 20 %/min. Mientras se aplicaba un 10 % de relajación en dirección transversal, se realizó un tratamiento térmico a 100 °C durante 7 segundos, obteniendo de ese modo una película de EVA porosa con un grosor de 10 µm.

Ejemplo de preparación 4: Preparación de película de polipropileno (PP) porosa tratada con plasma

En ambos lados de la película de PP porosa preparada en el ejemplo de preparación 1, se realizó un tratamiento con plasma usando equipo spottec de Tentec Company, bajo las siguientes condiciones, preparando de ese modo una película de PP porosa tratada con plasma.

Frecuencia de salida: 25 KHz

Potencia de salida: 300 vatios

Distancia de exposición: 10 mm

Tiempo de exposición: progresando durante 90 segundos en cada lado

Ejemplo de preparación 5: Preparación de película de acetato de etileno-vinilo (EVA) porosa tratada con plasma

Se preparó una película de EVA porosa tratada con plasma mediante el tratamiento progresivo con plasma del EVA poroso preparado en el ejemplo de preparación 3, mediante el mismo método que el ejemplo de preparación 4.

Ejemplo experimental 1: Medición de las propiedades de una película de poliolefina (PO) porosa

Se midieron las propiedades de las películas de poliolefina porosas de los ejemplos de preparación 1, 2, 4 y 5 tal como sigue, y los resultados se muestran en la tabla 1.

(1) Tamaño de poro: se midió el tamaño de poro usando el equipo BELSORP-miniX de la empresa SOLETEx, mediante adsorción de N₂.

(2) Porosidad: se midieron la densidad real, el grosor y la masa de cada película de PO, y se calculó la porosidad según la siguiente ecuación 1.

[Ecuación 1]

Porosidad (%) = (1 - (densidad medida de la capa de protección de película de poliolefina porosa / densidad teórica de la poliolefina)) X 100

(3) Permeabilidad al aire: se midió la permeabilidad al aire usando el medidor de permeabilidad al aire Gurley, según la norma JIS P-8117. En donde se midió el tiempo durante el cual 100 cc de aire pasan a través de un diámetro de 28,6 mm y un área de 645 mm².

5 (4) Ángulo de contacto: sobre la superficie de cada película de PO, se dejaron caer gotas de líquido de un electrolito preparado disolviendo LiFSI en una mezcla de disolventes de policarbonato (PC):carbonato de dimetilo (DMC) = razón en volumen 3:7 a una concentración de 3,5 M, y se dejaron durante 30 minutos, y luego, se midió el ángulo de contacto mediante un método de gota sésil usando un microscopio.

10 [Tabla 1]

	Grosor (μm)	Tamaño de poro (nm)	Porosidad (%)	Permeabilidad al aire (s/100cc)	Ángulo de contacto
Ejemplo de preparación 1	10	41	53	120	87
Ejemplo de preparación 2	10	43	50	135	81
Ejemplo de preparación 4	10	35	40	150	7
Ejemplo de preparación 5	10	37	35	201	0

Ejemplos 1 a 2 y ejemplos comparativos 1 a 4

15 (1) Preparación de un cátodo

Se añadieron 96 g de Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O₂, 2 g de PVDF, y 2 g de negro de carbono a 150 ml de N-metilpirrolidona para preparar una suspensión y, luego, se recubrió la suspensión sobre una lámina de aluminio de un grosor de 15 μm, y se secó a aproximadamente 130 °C durante 2 horas para preparar un cátodo.

20

(2) Preparación de un ánodo

Se depositó metal sobre una lámina de cobre de 15 μm de grosor hasta un grosor de 5 μm para preparar un electrodo de metal de litio, y sobre el mismo se apiló cada capa de protección de la siguiente tabla 2, preparando de ese modo un ánodo. Sin embargo, en el ejemplo comparativo 1, se usó un electrodo de metal de litio preparado depositando metal de litio sobre una lámina de cobre como ánodo sin una capa de protección separada.

25

[Tabla 2]

	Capa de protección
Ejemplo 1	Ejemplo de preparación 4
Ejemplo 2	Ejemplo de preparación 5
Ejemplo comparativo 1	No
Ejemplo comparativo 2	BN/PVDF
Ejemplo comparativo 3	Ejemplo de preparación 1
Ejemplo comparativo 4	Ejemplo de preparación 2

30

Se preparó la capa de protección de BN/PVDF del ejemplo comparativo 2 tal como sigue.

Se mezclaron 500 ml de disolución de PVDF (poli(fluoruro de vinilideno)) y NMP (N-metilpirrolidona) con 500 ml de disolución de BN (nitrato de boro) y NMP, preparando de ese modo una disolución de BN/PVDF/NMP (una composición para formar una capa de protección). En donde, se preparó de tal manera que la razón en masa de BN:PVDF de la composición para formar una capa de protección fue de 9:1.

35

Se aplicó la composición para formar una capa de protección sobre el electrodo de metal de litio usando una rasqueta, y se secó para formar una capa de protección con un grosor de 2 μm (BN al 90 % en peso, PVDF al 10 % en peso).

40

(3) Preparación del electrolito

En una mezcla de disolventes de polycarbonato (PC):carbonato de dimetilo (DMC) = razón en volumen 3:7, se disolvió LiFSI a una concentración de 3,5 M para preparar un electrolito.

5 (4) Preparación de una batería secundaria de litio

Entre el cátodo y el ánodo, se interpuso un separador de poliolefina recubierto de cerámica (Asahi kasei, ND307B15) de un grosor de 15 μm para preparar un conjunto de electrodos de una estructura en donde se apilan secuencialmente cátodo/separador/capa de protección del ánodo/ánodo, posicionados dentro de una caja de batería, y luego, se inyectó el electrolito para preparar una batería secundaria de litio.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de la capacidad de descarga inicial y característica de vida útil

Se evaluaron la capacidad de descarga inicial y las características de vida útil de cada batería preparada en los ejemplos y ejemplos comparativos. Se hizo funcionar la batería a 25 °C en las siguientes condiciones.

[Capacidad de descarga inicial]

20 Carga: tasa 0,1 C, tensión 4,25 V, CC/CV (corte de corriente del 5 % a 1 C)

Descarga: tasa 0,1 C, tensión 3 V, CC

[Características de vida útil]

25 Carga: tasa 0,3 C, tensión 4,25 V, CC/CV (corte de corriente del 5 % a 1 C)

Descarga: tasa 0,5 C, tensión 3 V, CC

[Tabla 3]

30

	Capacidad de descarga inicial (mAh)	Número de ciclos a una tasa de retención de capacidad de descarga del 80 %
Ejemplo 1	125	92
Ejemplo 2	126	110
Ejemplo comparativo 1	128	30
Ejemplo comparativo 2	126	54
Ejemplo comparativo 3	122	82
Ejemplo comparativo 4	121	71

35 Con referencia a la tabla 3, se confirma que en caso de que se introduzca una capa de protección de poliolefina porosa en un ánodo, se exhibe una característica de vida útil notablemente mejorada en comparación con el ejemplo comparativo 1 sin una capa de protección y el ejemplo comparativo 2 en donde se introduce una capa de protección de BN/PVDF. Sin embargo, se confirma que una capa de protección de poliolefina porosa sin tratamiento con plasma actúa como resistencia, disminuyendo de ese modo la capacidad de descarga inicial.

Ejemplo experimental 3: Evaluación de la durabilidad de la capa de protección

40 Después de cargar la batería del ejemplo 1 y la batería del ejemplo comparativo 2 una vez, las baterías se descompusieron para confirmar las condiciones de las capas de protección. La figura 1 muestra fotografías de las superficies de las capas de protección.

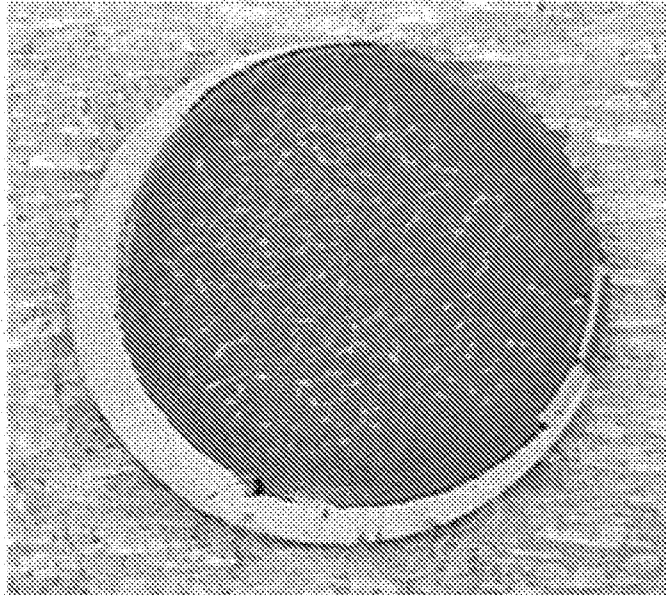
45 Con referencia a la figura 1, se confirma que la superficie de la capa de protección del ejemplo 1 no se daña incluso después del funcionamiento de la batería, mientras que la superficie de la capa de protección del ejemplo comparativo 2 la penetra la dendrita de litio.

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria de litio que comprende un cátodo, un ánodo, un separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo, y un electrolito,
5 en donde el ánodo comprende un colector de corriente, una capa de protección de película de poliolefina porosa modificada superficialmente de manera hidrófila y, opcionalmente, una capa de metal de litio interpuesta entre el colector de corriente y la capa de protección,
10 la capa de protección de película de poliolefina porosa tiene un ángulo de contacto con un electrolito preparado disolviendo LiFSI en una mezcla de disolventes de policarbonato y carbonato de dimetilo de una razón en volumen de 3:7 a una concentración de 3,5 M, de 40° o menos, y
15 el electrolito comprende un disolvente orgánico y sales de litio, y comprende las sales de litio a una concentración de 2 M a 7 M,
en donde el ángulo de contacto se mide según el método en la descripción.
2. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la capa de protección de película de poliolefina porosa está modificada superficialmente de manera hidrófila mediante tratamiento con plasma.
3. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la poliolefina porosa es un polímero de monómeros olefinicos, o un copolímero de monómeros olefinicos y monómeros polares.
- 25 4. Batería secundaria de litio según la reivindicación 3, en donde los monómeros olefinicos son uno o más seleccionados del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1,3-butadieno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.
- 30 5. Batería secundaria de litio según la reivindicación 3, en donde los monómeros polares son uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido carboxílico insaturado y derivados del mismo; derivados de estireno; (met)acrilamida y derivados de la misma; acrilonitrilo y derivados del mismo; y alquilvinilcetona C1-6.
- 35 6. Batería secundaria de litio según la reivindicación 3, en donde los monómeros polares son uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo y metilvinilcetona.
- 40 7. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la permeabilidad al aire de la película de poliolefina porosa es de 300 s/100 cc o menos, midiéndose la permeabilidad al aire según la norma JIS P-8117.
8. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la capa de protección de película de poliolefina porosa tiene un grosor de 1 a 30 μm .
- 45 9. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la capa de protección de película de poliolefina porosa tiene un tamaño de poro de 10 a 1000 nm, y una porosidad del 20 al 80 %.
10. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el disolvente orgánico es un disolvente a base de carbonato, un disolvente a base de éter, un disolvente a base de fosfato, o una combinación de los mismos.
- 50 11. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la sal de litio es LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (en donde x e y son números naturales), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, bis(fluorosulfonil)imida de litio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, bis(perfluoroetilsulfonil)imida de litio, (fluorosulfonil)(nonafluorobutanosulfonil)imida de litio, (fluorosulfonil)(trifluorometanosulfonil)imida de litio, o una combinación de los mismos.
- 55 12. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el cátodo comprende uno o más materiales activos de cátodo seleccionados del grupo que consiste en óxido de litio-manganeso, óxido de litio-cobalto, óxido de litio-níquel, óxido de litio-níquel-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto, óxido de litio-manganeso-cobalto, y óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto.
- 60 13. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el cátodo comprende material activo de cátodo de níquel-cobalto-manganeso.
- 65

【FIG. 1】

Ejemplo comparativo 2: Capa de protección de nitruro de boro/PVDF



Ejemplo 1: Capa de protección de película de PO porosa

