

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 517**

51 Int. Cl.:

H01M 50/403 (2011.01)
H01M 50/414 (2011.01)
H01M 50/417 (2011.01)
H01M 50/457 (2011.01)
H01M 50/497 (2011.01)
H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2020** **PCT/KR2020/003719**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2020** **WO20190029**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2020** **E 20774162 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025** **EP 3836274**

54 Título: **Membrana electrolítica para baterías de estado sólido y método de fabricación de la misma**

30 Prioridad:

19.03.2019 KR 20190031408

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LEE, JUNG-PIL;
KIM, EUN-BEE;
RYU, JI-HOON y
LEE, SUK-WOO

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 3 010 517 T3

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

DESCRIPCIÓN

Membrana electrolítica para baterías de estado sólido y método de fabricación de la misma

5 Sector de la técnica

La presente solicitud reivindica prioridad respecto a la Solicitud de Patente Coreana N.º 10-2019-0031408 presentada el 19 de marzo de 2019 en la República de Corea. La presente divulgación se refiere a una membrana electrolítica soldada para una batería de estado sólido que puede inhibir el crecimiento de dendritas de litio y a un método para fabricar la membrana electrolítica sólida. La presente divulgación también se refiere a una batería de estado sólido que incluye la membrana electrolítica sólida.

Estado de la técnica

Una batería de iones de litio que usa un electrolito líquido tiene una estructura en la cual un electrodo negativo y un electrodo positivo están definidos por un separador y puede provocar, por lo tanto, un cortocircuito cuando el separador se daña por deformación o impacto externo, dando como resultado un riesgo, tal como sobrecalentamiento o explosión. Por lo tanto, puede decirse que el desarrollo de un electrolito sólido capaz de garantizar la seguridad es un problema muy importante en el campo de las baterías secundarias de iones de litio.

Una batería secundaria de litio que usa un electrolito sólido es ventajosa en que tiene seguridad mejorada, previene la fuga de un electrolito para mejorar la confiabilidad de una batería y facilita la fabricación de una batería delgada. Además, el litio metálico puede usarse como un electrodo negativo para mejorar la densidad energética. Por lo tanto, se ha esperado que una batería secundaria de litio de este tipo que usa un electrolito sólido se aplique a una batería secundaria de alta capacidad para vehículos eléctricos además de a una batería secundaria compacta, y se ha destacado como una batería de última generación.

En general, el electrolito sólido polimérico, materiales electrolíticos sólidos a base de óxido y a base de sulfuro se usan como materiales electrolíticos sólidos. Cuando las membranas electrolíticas de tipo autónomo se fabrican usando únicamente dichos materiales electrolíticos sólidos, pueden producirse defectos, tales como desgarros o grietas, o la separación de los materiales electrolíticos durante la fabricación o el uso de las baterías. Particularmente, cuando se usa litio metálico como un material activo del electrodo negativo, existe el problema de que la dendrita de litio crece desde la superficie del electrodo negativo y la dendrita de litio crecida provoca un cortocircuito en una batería cuando entra en contacto con un electrodo positivo. La FIG. 1 es una vista esquemática que ilustra una batería de estado completamente sólido obtenida interponiendo una membrana electrolítica sólida tal entre un electrodo positivo y un electrodo negativo. En una batería de estado sólido, una membrana electrolítica sólida funciona como un aislante eléctrico entre un electrodo positivo y un electrodo negativo, en lugar de un separador. Particularmente, cuando se usa un material polimérico como un electrolito sólido, la membrana electrolítica sólida puede dañarse debido al crecimiento de dendritas de litio. Con referencia a la FIG. 1, la membrana electrolítica sólida se daña por las dendritas de litio que crecen en el electrodo negativo, por lo que puede producirse un cortocircuito entre el electrodo positivo y el negativo. Además, un electrolito sólido inorgánico se forma generalmente integrando materiales inorgánicos conductores de iones de tipo partícula en una estructura estratificada y, por lo tanto, incluye una pluralidad de poros debido a los volúmenes intersticiales entre las partículas. Por lo tanto, la dendrita de litio puede crecer en los espacios proporcionados por los poros y la dendrita de litio crecida a través de los poros puede estar en contacto con el electrodo positivo, dando como resultado un cortocircuito. En estas circunstancias, existe la necesidad de desarrollar una membrana electrolítica para una batería de estado sólido que pueda inhibir el crecimiento de dendritas de litio.

El documento EP 3 809 510 A1, el documento KR 2019 0142119 A, el documento US 2018/166743 A1 y el documento US 2017/263977 A1 desvelan una membrana electrolítica sólida en una batería secundaria.

Objeto de la invención**Problema técnico**

La presente divulgación está diseñada para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por lo tanto, la presente divulgación está dirigida a proporcionar una membrana electrolítica sólida que tiene durabilidad y seguridad mejoradas. La presente divulgación también está dirigida a proporcionar un método para fabricar la membrana electrolítica sólida y una batería de estado completamente sólido que incluya la membrana electrolítica. Estos y otros objetos y ventajas de la presente divulgación pueden entenderse a partir de la siguiente descripción detallada y se harán más evidentes a partir de las realizaciones ilustrativas de la presente divulgación. También, se entenderá fácilmente que los objetos y las ventajas de la presente divulgación pueden realizarse mediante los medios mostrados en las reivindicaciones adjuntas.

Solución técnica

La presente divulgación está diseñada para resolver los problemas de la técnica relacionada y se refiere a una

membrana electrolítica sólida, un método para fabricar la membrana electrolítica sólida y una batería secundaria que incluye la membrana electrolítica sólida.

5 De acuerdo con la primera realización de la presente divulgación, se proporciona una membrana electrolítica sólida como se define en el conjunto de reivindicaciones adjunto. La membrana electrolítica sólida incluye un miembro de soporte, un material inhibidor del crecimiento de dendritas y un primer material electrolítico sólido, en donde el miembro de soporte tiene una forma de lámina porosa que incluye una pluralidad de poros, está embebido en la membrana electrolítica sólida y está recubierto superficialmente, al menos parcialmente, con el material inhibidor del crecimiento de dendritas de litio; el material inhibidor del crecimiento de dendritas de litio (a) se proporciona en forma de (a1) una
10 sal metálica derivada de un metal que tiene menor tendencia a la ionización en comparación con el litio, (a2) un ion metálico del mismo, o ambos; la lámina porosa es un material poroso que incluye una pluralidad de poros, y los poros pueden ser atravesados por materiales fluidos; y la membrana electrolítica sólida tiene una conductividad iónica de $1,0 \times 10^{-7}$ S/cm o más.

15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona la membrana electrolítica sólida como se define en la primera realización, en donde el metal es Sr, Ca, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr(+3), Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, Pd, Ir, Pt(+2), Au, Pt(+4) o dos o más de ellos.

20 De acuerdo con la segunda realización de la presente divulgación, se proporciona la membrana electrolítica sólida como se define en la realización anterior, en donde el metal es Au, Pt o dos o más de ellos.

De acuerdo con la tercera realización de la presente divulgación, se proporciona la membrana electrolítica sólida como se define en una cualquiera de la primera y la segunda realizaciones, en donde la sal metálica es cloruro, yoduro, cianuro, bromuro, sulfuro, hidróxido, fosfito, clorhidrato o dos o más de ellos.

25 De acuerdo con la presente invención, se proporciona la membrana electrolítica sólida, en donde el material electrolítico sólido incluye un material electrolítico sólido polimérico conductor de iones.

30 De acuerdo con la presente invención, se proporciona la membrana electrolítica sólida, en donde el material electrolítico sólido polimérico se prepara añadiendo una resina polimérica a una sal de litio disuelta y presenta una conductividad iónica.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona la membrana electrolítica sólida, en donde la lámina porosa es al menos una de una película polimérica que incluye una pluralidad de poros, una banda tejida que incluye un material polimérico y una banda no tejida que incluye un material polimérico.

35 De acuerdo con la presente invención, se proporciona el electrolito sólido, en donde el miembro de soporte está embebido en la membrana electrolítica sólida, y está dispuesto de tal manera que el miembro de soporte no puede estar expuesto a la superficie superior, la superficie inferior o ambas superficies de la membrana electrolítica sólida.

40 De acuerdo con la cuarta realización de la presente divulgación, se proporciona la membrana electrolítica sólida como se define en una cualquiera de la primera a la tercera realizaciones, que incluye además un material electrolítico sólido a base de óxido, un material electrolítico sólido a base de sulfuro o dos o más materiales electrolíticos sólidos de ellos.

45 De acuerdo con la quinta realización de la presente divulgación, se proporciona un método para fabricar la membrana electrolítica sólida como se define en una cualquiera de la primera a la cuarta realizaciones, incluyendo las etapas de: (S1) preparar al menos una película de electrolito sólido y al menos un miembro de soporte recubierto con un material inhibidor; (S2) apilar el miembro de soporte con la película de electrolito sólido para preparar una estructura laminar; y (S3) prensar la estructura laminar de modo que el miembro de soporte pueda embeberse en la película electrolítica
50 sólida.

De acuerdo con la sexta realización de la presente divulgación, se proporciona el método como se define en la quinta realización, en donde la estructura laminar de la etapa (S2) incluye el miembro de soporte interpuesto entre dos láminas de películas electrolíticas sólidas.

55 De acuerdo con la séptima realización de la presente divulgación, se proporciona un método para fabricar la membrana electrolítica sólida como se define en una cualquiera de la primera a la cuarta realizaciones, que incluye impregnar un miembro de soporte recubierto con un material inhibidor con una composición de impregnación que contiene un material electrolítico sólido de tal manera que los poros del miembro de soporte puedan llenarse con la composición de impregnación.

60 De acuerdo con la octava realización de la presente divulgación, se proporciona una batería de estado sólido que incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo y una membrana electrolítica sólida interpuesta entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, en donde el electrodo negativo incluye metal de litio como material activo del electrodo y la membrana electrolítica sólida es la misma que como se define en una cualquiera de la primera a la novena realizaciones.

Efectos ventajosos

La membrana electrolítica sólida de acuerdo con la presente divulgación incluye un miembro de soporte, tal como una lámina porosa, embebida en una membrana electrolítica, en donde el miembro de soporte se caracteriza por que está recubierto con un material inhibidor del crecimiento de dendritas de litio. Como resultado, la membrana electrolítica sólida de acuerdo con la presente divulgación tiene una excelente resistencia física, tal como resistencia a la perforación, y una durabilidad mejorada. Además, la membrana electrolítica sólida de acuerdo con la presente divulgación tiene un efecto de inhibición del crecimiento de dendritas de litio. Por lo tanto, cuando la membrana electrolítica sólida se aplica a una batería de metal de litio que incluye metal de litio como material activo del electrodo negativo, se proporciona un efecto de mejora de las características de vida de la batería.

Descripción de las figuras

Los dibujos adjuntos ilustran una realización preferida de la presente divulgación y, junto con la divulgación anterior, sirven para proporcionar una mayor comprensión de las características técnicas de la presente divulgación y, por lo tanto, la presente divulgación no se considera limitada al dibujo. Mientras tanto, las formas, los tamaños, las escalas o las proporciones de algunos elementos constitucionales de los dibujos pueden estar exageradas con el fin de facilitar la descripción.

La FIG. 1 es una vista esquemática que ilustra la estructura seccional de la batería electrolítica sólida convencional.

La FIG. 2 es una vista esquemática que ilustra la estructura seccional de la membrana electrolítica sólida de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La FIG. 3 es una vista esquemática que ilustra el diagrama de flujo del método de fabricación de una membrana electrolítica sólida de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La FIG. 4 y la FIG. 5 son vistas esquemáticas que ilustran la membrana electrolítica sólida de acuerdo con una realización de la presente divulgación y la batería de estado sólido que incluye la misma.

Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo en el presente documento, las realizaciones preferidas de la presente divulgación se describirán en detalle con referencia a los dibujos adjuntos. Antes de la descripción, debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitadas a significados generales y de diccionario, sino interpretados basándose en los significados y conceptos correspondientes a aspectos técnicos de la presente divulgación sobre la base del principio de que el inventor puede definir los términos apropiadamente para obtener la mejor explicación.

A lo largo de la memoria descriptiva, la expresión "una parte ^[incluye] un elemento" no excluye la presencia de ningún elemento adicional sino que significa que la parte puede incluir además los demás elementos.

Como se usan en el presente documento, los términos "aproximadamente", "sustancialmente", o similares, se usan con el significado de contiguo desde o hacia el valor numérico indicado, cuando se sugiere una preparación aceptable y un error material exclusivo del significado declarado, y se usan con el fin de evitar que un invasor inconsciente use indebidamente la divulgación indicada incluyendo un valor numérico exacto o absoluto proporcionado para ayudar a comprender la presente divulgación.

Como se usa en el presente documento, la expresión "A y/o B" significa "A, B o ambos de los dos".

Los términos específicos usados en la siguiente descripción son para fines ilustrativos y no son limitantes. Los términos tales como "derecha", "izquierda", "superficie superior" y "superficie inferior" indican las direcciones en los dibujos a los que se refieren. Expresiones tales como "hacia dentro" y "hacia fuera" indican la dirección hacia el centro geométrico del aparato correspondiente, el sistema y los miembros del mismo y la dirección de alejamiento del mismo, respectivamente. "Frontal", "trasero", "superior" e "inferior" y las palabras y expresiones relacionadas indican las posiciones y los puntos de los dibujos a los que se refieren y no deben ser limitantes. Dichos términos incluyen las palabras anteriormente enumeradas, derivados de los mismos y palabras que tienen significados similares.

La presente divulgación se refiere a una membrana electrolítica para una batería de todo estado sólido y una batería de todo estado sólido que incluye la misma. La presente divulgación también se refiere a un método para fabricar la membrana electrolítica. La membrana electrolítica sólida de acuerdo con la presente divulgación tiene una alta resistencia física para proporcionar un efecto de mejora de la durabilidad. Cuando la membrana electrolítica sólida se aplica a una batería, se inhibe el crecimiento de dendritas de litio para proporcionar un efecto de mejora significativa de las características de vida de la batería.

La FIG. 2 es una vista esquemática que ilustra la membrana electrolítica sólida de acuerdo con una realización de la presente divulgación. Además, La FIG. 3 es una vista esquemática que ilustra el diagrama de flujo del método de fabricación de una membrana electrolítica sólida de acuerdo con una realización de la presente divulgación. En lo sucesivo en el presente documento, la presente divulgación se explicará en mayor detalle con referencia a los dibujos adjuntos.

La membrana electrolítica sólida de acuerdo con la presente divulgación se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de una batería de todo estado sólido y funciona como un canal aislante y conductor de iones. Preferentemente, la membrana electrolítica sólida tiene una conductividad iónica de $1,0 \times 10^{-7}$ S/cm o más. La membrana electrolítica sólida incluye un material electrolítico sólido, un material inhibidor del crecimiento de dendritas de litio y un miembro de soporte, en donde el miembro de soporte está embebido en la membrana electrolítica sólida. Además, el material inhibidor se incorpora a la membrana electrolítica sólida recubriéndose sobre el miembro de soporte o mezclándose con el material electrolítico sólido.

Mientras tanto, en lo sucesivo en el presente documento, la porción en donde el miembro de soporte está embebido en la membrana electrolítica sólida se denominará capa de soporte, y las porciones de la membrana electrolítica sólida que no tienen miembro de soporte por encima y por debajo de la capa de soporte se denominarán capas electrolíticas sólidas. Con referencia a la FIG. 2, la porción por encima de la capa de soporte se denominará capa superior de electrolito sólido y la porción por debajo de la capa de soporte se denominará capa inferior de electrolito sólido.

Cuando el material inhibidor se incorpora a la membrana electrolítica sólida mezclándose con el material electrolítico sólido, la membrana electrolítica sólida puede prepararse de tal manera que la totalidad del material inhibidor, o al menos el 80 % en peso o al menos el 90 % en peso del material inhibidor contenido en la membrana electrolítica sólida pueda distribuirse en la porción de capa de soporte.

La FIG. 2 ilustra la estructura seccional de la membrana electrolítica sólida de acuerdo con una realización de la presente divulgación, en donde la membrana electrolítica sólida tiene una estructura que incluye una capa inferior de electrolito sólido, una capa de soporte y una capa superior de electrolito sólido, apilados sucesivamente. En el presente documento, la capa de soporte incluye una mezcla que contiene un material electrolítico sólido y un material inhibidor del crecimiento de dendritas de litio, y un miembro de soporte que tiene una pluralidad de poros. La capa de soporte se proporciona en forma de un compuesto de la mezcla con el miembro de soporte, en donde el miembro de soporte se impregna con la mezcla y los poros del miembro de soporte se llenan total o parcialmente con la mezcla.

De acuerdo con la presente divulgación, la capa de soporte incluye un material inhibidor del crecimiento de dendritas de litio. De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el material inhibidor puede incorporarse recubriendo el miembro de soporte de la capa de soporte, estar disperso en el material electrolítico sólido contenido en la capa de soporte, o ambos. Como se usa en el presente documento, el "material inhibidor del crecimiento de las dendritas" puede denominarse en breve "material inhibidor".

De acuerdo con la presente divulgación, el material inhibidor es una sal metálica o un ion metálico de un metal que tiene menor tendencia a la ionización que el litio, o ambos. Dado que el material inhibidor tiene menor reactividad en comparación con el litio, es decir, tiene menor tendencia a la ionización, los iones de litio se reducen por el material inhibidor para evitar la deposición de metal de litio. Además, el litio depositado se oxida de nuevo a iones litio para proporcionar un efecto de dendrita reductora.

De acuerdo con la presente divulgación, el material inhibidor (a) deriva de al menos uno de (a1) metal o metales que tienen menor tendencia a la ionización en comparación con el litio, y (a2) aleación o aleaciones de dos o más de metal o metales que tienen menor tendencia a la ionización en comparación con el litio, incluye una sal del mismo (metal, aleación o ambos), ion del mismo o ambos, y se distribuye en la capa de soporte. En otras palabras, la capa de soporte incluye al menos uno de sales de los metales, sales de las aleaciones, iones de los metales e iones de las aleaciones.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el metal (a1) puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en K, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr(+3), Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, Pd, Ir, Pt(+2), Au y Pt(+4). Además, la aleación (a2) se forma por aleación de dos o más metales seleccionados de los ingredientes metálicos. De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la sal metálica puede ser al menos una de cloruro, yoduro, cianuro, bromuro, sulfuro, hidróxido, fosfito y clorhidrato. Sin embargo, el alcance de la presente divulgación no se limita a las mismas, siempre que el metal o la aleación puedan reaccionar con el metal de litio para oxidar el metal de litio en formas iónicas. Mientras tanto, de acuerdo con una realización de la presente divulgación, un material inhibidor con menor tendencia a la ionización proporciona un mayor efecto de inhibición del crecimiento de la dendrita de litio. Por lo tanto, el material inhibidor puede incluir al menos uno de Au y Pt. De acuerdo con una realización de la presente divulgación, cuando se usa Au como un material inhibidor, una sal del mismo, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, puede introducirse, cuando se forma la capa de soporte. Además, cuando se usa Pt como un material inhibidor, una sal del mismo, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, puede introducirse, cuando se forma la capa de soporte.

Por lo tanto, la membrana electrolítica de acuerdo con la presente divulgación incluye un material inhibidor del crecimiento de dendritas de litio. Como resultado, cuando la membrana electrolítica sólida se aplica a una batería de

todo estado sólido que incluye metal de litio como material activo del electrodo negativo, es posible inhibir eficazmente un cortocircuito provocado por el crecimiento de dendritas de litio. La FIG. 5 es una vista esquemática que ilustra la batería de todo estado sólido de acuerdo con una realización de la presente divulgación, en donde el crecimiento de la dendrita de litio en el electrodo negativo se inhibe por la membrana electrolítica sólida de acuerdo con la presente divulgación.

El material electrolítico sólido puede incluir un material electrolítico sólido polimérico conductor de iones. El electrolito sólido polimérico es un compuesto de sal de litio con resina polimérica, es decir, un material electrolítico polimérico formado por la adición de una resina polimérica a una sal de litio disuelta, y muestra preferentemente una conductividad iónica de aproximadamente 1×10^{-7} S/cm o más, más preferentemente de aproximadamente 1×10^{-5} S/cm o más.

Los ejemplos no limitantes de la resina polimérica pueden incluir al menos uno seleccionado de un polímero de poliéter, un polímero de policarbonato, un polímero de acrilato, un polímero de polisiloxano, un polímero de fosfaceno, derivados de polietileno, un derivado de óxido de alquileno, tales como poli(óxido de etileno), un polímero de fosfato, una lisina de poliagitación, un sulfuro de poliéster, un alcohol polivinílico, un fluoruro de polivinilideno y un polímero que contenga un grupo disociable iónicamente. Además, el electrolito polimérico puede incluir al menos uno seleccionado de un copolímero ramificado que incluya una cadena principal de óxido de polietileno (PEO) copolimerizado con un comonomero que incluya un polímero amorfo, tal como PMMA, policarbonato, polidiloxano (pdms) y/o fosfaceno, polímero en forma de peine y una resina polimérica reticulada, como la resina polimérica.

En el electrolito de acuerdo con la presente divulgación, la sal de litio es una sal de litio ionizable y puede estar representada por Li^+X^- . El anión (X^-) de la sal de litio no está particularmente limitado y ejemplos particulares del mismo incluyen F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ o similares.

Además de lo anterior, el material electrolítico sólido puede incluir además al menos uno seleccionado de un material electrolítico sólido a base de sulfuro y un material electrolítico sólido a base de óxido, si es necesario.

El miembro de soporte tiene una forma de lámina porosa que tiene una pluralidad de poros y la lámina porosa puede incluir un material polimérico. De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la lámina de polímero puede incluir una película de polímero formada por fusión, extrusión y orientación de un material polimérico mediante un proceso en seco, una película polimérica obtenida por extracción de un plastificante mediante un proceso en húmedo para formar poros, una banda no tejida obtenida por fusión, hilado y compresión de un material polimérico, una hoja laminada que incluye dos o más capas de los mismos, o similares. Por ejemplo, la lámina de polímero puede ser una banda no tejida. En la lámina de polímero porosa, se forma una pluralidad de poros, en donde los poros están interconectados entre sí y penetran a través del sustrato de una superficie a la otra de tal manera que los materiales fluidos pueden pasar a través de los poros. Cualquier material orgánico o inorgánico que tenga propiedades de aislamiento eléctrico puede usarse como material para formar la lámina de polímero poroso. De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la lámina polimérica puede incluir al menos una resina polimérica, tal como poliolefina, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, poliétersulfona, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno y polietileno naftaleno.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la lámina porosa puede tener un grosor de aproximadamente 5-90 μm . El grosor puede seleccionarse convenientemente dentro del intervalo definido anteriormente, teniendo en cuenta el grosor y la resistencia de la membrana electrolítica acabada. Si el grosor de la lámina porosa es inferior al intervalo definido anteriormente, es difícil obtener un nivel deseado de resistencia de la membrana electrolítica sólida. Si la lámina tiene un grosor excesivo, es difícil controlar el grosor al nivel deseado, incluso cuando se aplica un proceso de presurización.

Además, de acuerdo con una realización de la presente divulgación, la lámina de polímero poroso puede tener una porosidad de aproximadamente el 10-90 % y el tamaño de los poros puede controlarse adecuadamente dentro de un intervalo de 50 nm a 100 μm . El intervalo de porosidad y el intervalo de tamaño de poro pueden seleccionarse adecuadamente dentro de los intervalos definidos anteriormente de tal manera que la lámina polimérica porosa pueda retener el material electrolítico en una cantidad suficiente para asegurar un grado deseado de conductividad iónica en la lámina porosa, manteniendo una resistencia mecánica adecuada. En otras palabras, a medida que aumenta la porosidad, la conductividad iónica puede mejorarse pero la resistencia mecánica puede degradarse. Además, a medida que aumenta el tamaño de los poros, puede degradarse la durabilidad o un efecto de inhibición del crecimiento de dendritas de litio. De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la posición en donde el miembro de soporte se embebe en la membrana electrolítica sólida puede variar en función de la estructura de la batería acabada a la que se aplica la membrana electrolítica sólida. La FIG. 4 ilustra la membrana electrolítica sólida de acuerdo con una realización de la presente divulgación y la batería de estado sólido que incluye la misma. Por ejemplo, el miembro de soporte puede estar embebido de tal manera que puede estar más cerca de un lado de la porción de superficie de la membrana electrolítica sólida. Cuando el miembro de soporte está embebido de tal manera que puede estar más cerca de cualquier lado de la superficie de la membrana electrolítica sólida, se prefiere disponer el miembro de soporte en una posición más cercana al electrodo negativo en comparación con el electrodo positivo en la fabricación de una

batería de estado sólido apilando el electrodo positivo con el electrodo negativo.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la membrana electrolítica sólida puede incluir además un material electrolítico sólido a base de óxido, un material electrolítico sólido a base de sulfuro, o ambos. El electrolito sólido a base de óxido contiene oxígeno (O), tiene la conductividad iónica de los metales que pertenecen al Grupo 1 o al Grupo 2 de la Tabla Periódica. Los ejemplos no limitantes del electrolito sólido basado en óxido incluyen al menos uno de los compuestos LLTO, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaTa}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{ANb}_2\text{O}_{12}$ (en donde A es Ca o Sr), $\text{Li}_2\text{Nd}_3\text{TeSbO}_{12}$, $\text{Li}_3\text{BO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$, compuestos LAGP, compuestos LATP, $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ (en donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{LiAl}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (en donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (en donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), compuestos LISICON, compuestos LIPON, compuestos de perovskita, compuestos NASICON y compuestos LLZO. Sin embargo, el alcance de la presente divulgación no se limita a los mismos.

El electrolito sólido a base de sulfuro contiene azufre (S), tiene conductividad iónica de metales que pertenecen al Grupo 1 o al Grupo 2 de la Tabla Periódica y puede incluir vidrio Li-P-S o vitrocerámica Li-P-S. Los ejemplos no limitantes del electrolito sólido a base de sulfuro incluyen al menos uno de $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-LiI-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-LiI-Li}_2\text{O-PzSs}$, $\text{Li}_2\text{S-LiBr-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-Li}_2\text{O-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SnS}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Al}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ y $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-ZnS}$. Sin embargo, el alcance de la presente divulgación no se limita a los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la membrana electrolítica sólida puede incluir además una resina aglutinante, si es necesario. La resina aglutinante puede introducirse con el fin de aglutinar materiales electrolíticos sólidos y aglutinar una capa electrolítica sólida con elementos de batería (tal como una capa de soporte y/o electrodos) apilados en ambas superficies de la misma. No existe ninguna limitación particular en cuanto a los materiales de la resina aglutinante, y puede seleccionarse adecuadamente cualquier material dentro de una categoría de ingredientes usados como aglutinantes para dispositivos electroquímicos.

De acuerdo con la presente divulgación, la membrana electrolítica sólida tiene un grosor de aproximadamente 100 μm o menos, preferentemente de aproximadamente 15-90 μm . Dentro del intervalo definido anteriormente, la membrana electrolítica sólida puede tener un grosor adecuado, considerando la conductividad iónica, resistencia física, densidad energética aplicada a una batería, o similares. Por ejemplo, en términos de conductividad iónica o densidad de energía, el grosor puede ser de 80 μm o menos, 70 μm o menos, 60 μm o menos o 50 μm o menos. Mientras tanto, en términos de resistencia física, el grosor puede ser de 20 μm o más, 30 μm o más o 40 μm o más. Además, la membrana electrolítica sólida puede tener una resistencia a la tracción de aproximadamente 500-2.000 kgf/cm^2 , mientras que tiene el intervalo de grosor definido anteriormente. Además, la membrana electrolítica sólida puede tener una porosidad del 15 % en vol o menos, o de aproximadamente el 10 % en vol o menos.

En lo sucesivo en el presente documento, se explicará en detalle el método para fabricar una membrana electrolítica sólida de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la membrana electrolítica sólida puede obtenerse impregnando una lámina porosa con una mezcla que contiene un material electrolítico sólido polimérico y un material inhibidor para formar una capa de soporte, y apilando la capa de soporte con al menos una capa electrolítica sólida.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la capa de soporte puede obtenerse mediante un método de impregnación por dispersión o un método de prensado de película.

(1) Método de impregnación por dispersión

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la membrana electrolítica sólida puede obtenerse mediante el siguiente método.

En primer lugar, se prepara una solución de material inhibidor que contiene un material inhibidor y se recubre con ella un miembro de soporte. Por ejemplo, la solución de material inhibidor puede obtenerse preparando un disolvente, tal como tolueno o heptano, e introduciendo en el mismo un material inhibidor.

El recubrimiento puede llevarse a cabo por cualquier método seleccionado de los métodos usados convencionalmente para el recubrimiento en disolución sin ninguna limitación particular. Por ejemplo, pueden usarse recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación, recubrimiento por huecograbado, recubrimiento por barra, impresión por chorro de tinta, recubrimiento por pulverización, etc., pero el alcance de la presente divulgación no se limita a los mismos. Al recubrir el elemento de soporte por el método de recubrimiento en disolución, el material inhibidor puede recubrir total o parcialmente las superficies exteriores, incluyendo la superficie superior y la superficie inferior, del miembro de soporte. Además, cuando la solución de material inhibidor se introduce no sólo en las superficies exteriores, sino también en los poros del miembro de soporte, el material inhibidor puede recubrir total o parcialmente las superficies de los poros del miembro de soporte.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la cantidad o el área de recubrimiento del material inhibidor en el miembro de soporte puede controlarse mediante el proceso de recubrimiento o el grosor y el área del miembro

de soporte, el tiempo de recubrimiento, la concentración o la viscosidad de la solución de material inhibidor, o similares. Cuando la cantidad de material inhibidor es excesivamente grande, es difícil transportar iones a través de la membrana electrolítica. Por lo tanto, se prefiere controlar adecuadamente la cantidad de recubrimiento del material inhibidor. Mientras tanto, la solución de material inhibidor tiene una concentración significativamente baja (por ejemplo, el 10 % en peso o menos). Por lo tanto, incluso después de recubrir el miembro de soporte con el material inhibidor, la mayoría de los poros del soporte se mantienen en el mismo estado que antes del revestimiento y la porosidad o la permeabilidad al aire apenas se ven afectadas.

A continuación, se prepara una dispersión que contiene un material electrolítico sólido y se impregna con la dispersión el miembro de soporte recubierto con el material inhibidor en la etapa anterior. La dispersión puede prepararse introduciendo un material electrolítico sólido en un disolvente adecuado. A continuación, una lámina porosa como miembro de soporte puede sumergirse en la dispersión o la dispersión se aplica a la lámina porosa para que la dispersión pueda introducirse en los poros de la lámina porosa. Para acelerar la introducción de la dispersión en los poros de la lámina porosa, después de la impregnación o la aplicación puede llevarse a cabo una etapa adicional de presurización de la lámina. El método de aplicación no está particularmente limitado, y ejemplos particulares del mismo incluyen métodos conocidos, tales como recubrimiento mediante una cuchilla doctor, un barnizador o un aplicador, recubrimiento por pulverización, pintura electrostática, recubrimiento con cepillo, impresión electrostática o deposición por electropulverización, recubrimiento por aerodeposición o similares. Después de esto, la lámina porosa impregnada con la dispersión puede secarse para obtener una capa de soporte. De acuerdo con la presente divulgación, el disolvente usado para preparar la dispersión puede incluir tolueno, heptano o similares. El método para preparar la dispersión o llevar a cabo el secado no está particularmente limitado y puede usarse cualquier método conocido.

Mientras tanto, de acuerdo con otra realización de la presente divulgación, la dispersión puede incluir además un material inhibidor de tal manera que puede prepararse una dispersión que contenga un material inhibidor. A continuación, un miembro de soporte no recubierto con un material inhibidor puede impregnarse con la dispersión para obtener una membrana electrolítica sólida. En el presente documento, se hará referencia a la descripción anterior sobre el método de impregnación.

(2) Método de ajuste a presión de la película

De acuerdo con otra realización más de la presente divulgación, una membrana electrolítica sólida puede obtenerse fabricando una película electrolítica y, a continuación, encajando a presión e incrustando un miembro de soporte en la película electrolítica sólida. La FIG. 3 es una vista esquemática que ilustra un método de fabricación de una membrana electrolítica sólida mediante un proceso de prensado de películas. La FIG. 3 ilustra un método que incluye la preparación de un miembro de soporte (etapa a), recubrir el miembro de soporte con un material inhibidor (etapa b) e interponer el miembro de soporte recubierto entre las películas electrolíticas (etapa c) y llevar a cabo la presurización para que el miembro de soporte pueda embeberse en las películas electrolíticas. En lo sucesivo en el presente documento, el método se explicará en detalle con referencia a la FIG. 3.

En primer lugar, se preparan una película electrolítica y un miembro de soporte recubierto con un material inhibidor. Se hará referencia a la descripción anterior en la parte del método de impregnación por dispersión sobre la preparación del miembro de soporte recubierto con un material inhibidor.

La película electrolítica puede prepararse como sigue. En primer lugar, se introduce un material electrolítico sólido en un disolvente adecuado para preparar una pasta para formar una película electrolítica. De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el material electrolítico sólido usado para el proceso de ajuste a presión de la película incluye preferentemente un material electrolítico sólido polimérico. El disolvente puede seleccionarse adecuadamente en función del material electrolítico sólido que vaya a usarse. Por ejemplo, cuando un electrolito a base de óxido de alquileño, tal como óxido de polietileno (PEO), se usa como una resina polimérica, puede usarse acetonitrilo como un disolvente. A continuación, la suspensión se aplica a una lámina antiadherente, tal como una película de tereftalato, y se moldea en forma de una película que tenga el grosor deseado. La aplicación y el moldeado pueden llevarse a cabo mediante un proceso de recubrimiento conocido, tal como recubrimiento con cuchilla doctor. A continuación, la película moldeada se seca para eliminar el disolvente y obtener una película electrolítica.

La película electrolítica obtenida se apila con una lámina porosa, tal como una banda no tejida, para preparar una estructura laminar y se lleva a cabo la presurización para presionar la película electrolítica dentro de la lámina de tal modo que la lámina porosa pueda embeberse en la membrana electrolítica. La presurización puede llevarse a cabo usando al menos un dispositivo, tal como una prensa de rodillos, una prensa uniaxial o una plantilla. En el presente documento, es posible dotar a la membrana electrolítica de un espesor y/o porosidad adecuados controlando las condiciones de procesado, tal como una prensa, un rodillo, intervalo de plantilla, presión y temperatura aplicadas.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, una membrana electrolítica soldada que tiene una estructura que incluye un miembro de soporte embebido en la misma puede obtenerse preparando dos o más láminas de películas electrolíticas, interponiendo el miembro de soporte recubierto con el material inhibidor entre dos películas electrolíticas para preparar una estructura laminar, y presurizar la estructura laminar. Por ejemplo, puede obtenerse una membrana electrolítica sólida preparando dos láminas de películas electrolíticas de la manera descrita

anteriormente, apilando una lámina porosa con las películas electrolíticas de tal manera que un miembro de soporte, tal como una lámina porosa, pueda interponerse entre dos láminas de películas electrolíticas, proporcionando de esta manera una estructura laminada y, a continuación, presurizando al menos una superficie de la estructura laminada para que la lámina porosa pueda embeberse en la misma. En este caso, ya que el material electrolítico sólido puede colocarse a presión en ambas superficies de la lámina porosa, el material electrolítico sólido puede empaquetarse incluso en la parte central de la lámina basándose en la dirección del grosor de la lámina con mayor densidad, en comparación con la realización en donde el material electrolítico sólido se coloca a presión en una superficie de la lámina porosa. La presurización puede llevarse a cabo usando un miembro de presurización y un método de presurización conocidos y adecuadamente seleccionados, tales como prensa de rodillos, prensa plana o plantilla de presurización y no se limita a ningún método en particular.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el grosor de la película electrolítica dispuesta en la parte superior del miembro de soporte y el de la película electrolítica dispuesta en la parte inferior del miembro de soporte pueden ser iguales o diferentes para controlar la profundidad a la que el miembro de soporte se embebe en la membrana electrolítica sólida.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el grosor total de las películas electrolíticas dispuestas en la parte superior y en la parte inferior del miembro de soporte puede ser mayor que el grosor del miembro de soporte. Cuando el prensado se realiza controlando el espesor de las películas electrolíticas como se ha mencionado anteriormente, las porciones de la película electrolítica permanecen mientras que no se ajusten con presión en ambas superficies del miembro de la soporte. Por lo tanto, es posible realizar con facilidad una estructura de membrana electrolítica sólida que incluye un miembro de soporte embebido en una membrana electrolítica sólida.

Mientras tanto, de acuerdo con una realización de la presente divulgación, puede obtenerse una membrana electrolítica sólida introduciendo además un material inhibidor en la pasta para preparar una pasta que contenga un material inhibidor y presurizando un miembro de soporte no recubierto con un material inhibidor contra la pasta para llevar a cabo la incrustación. En el presente documento, se hará referencia a la descripción anterior sobre el método de presurización.

Además de los métodos anteriores, puede obtenerse una capa de soporte aplicando una mezcla que contenga polvo de un material electrolítico sólido y un material inhibidor a la superficie de una lámina porosa, y llevando a cabo una presurización de tal manera que la mezcla pueda introducirse a presión en los poros de la lámina porosa. Cuando la mezcla se prensa en estado en polvo, se prefiere usar un electrolito sólido a base de óxido o un electrolito sólido a base de sulfuro como material de electrolito sólido.

En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona una batería de estado sólido que incluye la membrana electrolítica sólida descrita anteriormente. La batería de estado sólido incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y una membrana electrolítica sólida. De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el electrodo negativo puede incluir metal de litio como material activo del electrodo negativo.

De acuerdo con la presente divulgación, cada uno de los electrodos positivo y negativo puede incluir un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo formada en al menos una superficie del colector de corriente, en donde la capa de material activo de electrodo puede incluir una pluralidad de partículas de material activo de electrodo y un electrolito sólido. Además, la capa de material activo del electrodo puede incluir además al menos uno de un material conductor y una resina aglutinante, si es necesario. Adicionalmente, la capa de material activo del electrodo puede incluir además diversos aditivos para complementar o mejorar las propiedades fisicoquímicas del electrodo.

De acuerdo con la presente divulgación, en el caso de un material activo de electrodo negativo, el metal de litio puede usarse como material activo del electrodo negativo de una batería secundaria de iones de litio. Además del litio metálico, puede usarse cualquier material usado convencionalmente como material activo del electrodo negativo. Por ejemplo, el material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado de: carbono tal como el carbono no grafitizable, carbono grafitico o similares; óxidos compuestos metálicos tales como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb o Ge; Me': Al, B, P, Si, un elemento del Grupo 1, del Grupo 2 o del Grupo 3 en la Tabla periódica, o halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); aleaciones de litio; aleaciones basadas en silicio; aleaciones basadas en estaño; óxidos metálicos tales como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 o similares; polímeros conductores tales como poliacetileno; materiales a base de Li-Co-Ni; óxido de titanio; y óxido de litio y titanio o similares.

En el caso de un electrodo positivo, el material activo de electrodo puede ser cualquier material usado convencionalmente como material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de iones de litio. Por ejemplo, el material activo de electrodo positivo puede incluir, pero no limitado a: compuestos en capas tales como óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) y óxido de litio y níquel (LiNiO_2), o aquellos compuestos sustituidos con uno o más metales de transición; óxidos de litio y manganeso tales como aquellos representados por la fórmula química $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (en donde x es 0-0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; óxido de cobre y litio (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio tales como LiV_3O_4 , LiV_3O_4 , V_2O_5 o $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxidos de níquel y litio tipo sitio Ni representados por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en donde $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga}$ y x es 0,01-0,3); óxidos compuestos de litio y manganeso

representados por la fórmula química de $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en donde $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ o Ta y $x = 0,01-0,1$) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en donde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ o Zn); óxidos compuestos de litio y manganeso que tienen una estructura de espinela y representados por la fórmula de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; LiMn_2O_4 en donde el Li está parcialmente sustituido por un ion de metal alcalinotérreo; compuesto de disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; o similares.

5 De acuerdo con la presente divulgación, el colector de corriente incluye una placa metálica que tiene conductividad eléctrica y puede ser uno seleccionado adecuadamente en función de la polaridad de los electrodos conocidos en el campo de las baterías secundarias.

10 De acuerdo con la presente divulgación, el material conductor se añade generalmente en una cantidad del 1-30 % en peso basado en el peso total de la mezcla incluyendo el material activo de electrodo. El material conductor no está particularmente limitado, siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente y tenga conductividad. Por ejemplo, el material conductor incluye uno cualquiera seleccionado de: grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo de metal, tal como fluoruro de carbono, polvo de aluminio o níquel; filamento conductor, tales como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido metálico conductor, tales como óxido de titanio; y materiales conductores, tales como derivados de polifenileno o una mezcla de dos o más de ellos.

20 De acuerdo con la presente divulgación, la resina aglutinante no está particularmente limitada, siempre que se trate de un ingrediente que ayude a la unión del material activo del electrodo con el material conductor y a la unión con el colector de corriente. Los ejemplos particulares de la resina aglutinante incluyen fluoruro de polivinilideno, un alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno butadieno, caucho fluorado, diversos copolímeros o similares. En general, la resina aglutinante puede usarse en una cantidad del 1-30 % en peso o del 1-10 % en peso, basado en el 100 % en peso de la capa de material activo del electrodo.

30 Mientras tanto, de acuerdo con la presente divulgación, la capa de material activo del electrodo puede incluir al menos un aditivo, tal como un aditivo estabilizante de oxidación, un aditivo estabilizante de reducción, retardante de llama, termoestabilizante, agente antivaho o similar, si es necesario

De acuerdo con la presente divulgación, el material electrolítico sólido contenido en el electrodo puede incluir al menos un electrolito sólido polimérico, electrolito sólido a base de óxido y un electrolito sólido a base de sulfuro. Se hará referencia a la descripción anterior sobre cada material electrolítico.

40 En el material electrolítico sólido contenido en el electrodo, en el caso de un electrodo positivo, puede usarse como electrolito sólido un material electrolítico que tenga una excelente estabilidad a la oxidación. Además, en el caso de un electrodo negativo, se usa preferentemente como electrolito sólido un material electrolítico que tenga una excelente estabilidad a la reducción. Sin embargo, el alcance de la presente divulgación no se limita a los mismos. Dado que el electrolito sólido funciona principalmente para transportar iones de litio en el electrodo, cualquier material que tenga una alta conductividad iónica, tal como 10^{-7} s/cm o más o 10^{-5} s/cm o más, puede usarse sin ninguna limitación particular.

45 En otro aspecto más de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria que tiene la estructura descrita anteriormente. También se proporciona un módulo de batería que incluye la batería secundaria como una célula unitaria, un paquete de baterías que incluye el módulo de batería y un dispositivo que incluye el paquete de baterías como una fuente de alimentación. En el presente documento, los ejemplos particulares del dispositivo pueden incluir, pero no limitado a: herramientas eléctricas accionadas por motor eléctrico; coches eléctricos, incluyendo vehículos eléctricos (EV), vehículos eléctricos híbridos (HEV), vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV) o similares; carros eléctricos, incluyendo bicicletas eléctricas (E-bicis) y scooters eléctricos (E-scooters); carritos de golf eléctricos; sistemas de almacenamiento de energía eléctrica; o similares.

55 Los ejemplos se describirán más detalladamente en lo sucesivo en el presente documento para que la presente divulgación pueda entenderse con facilidad. Sin embargo, los siguientes ejemplos son con fines ilustrativos solamente y el alcance de la presente divulgación no está limitado a los mismos.

Ejemplo 1

60 1. Fabricación de la membrana electrolítica sólida

(1) Fabricación de la película electrolítica

65 Se obtuvieron dos láminas electrolíticas mediante el siguiente método. El óxido de polietileno (PEO, $P_m = 4.000.000$ g/mol) se disolvió en acetonitrilo (AN) para preparar una solución de polímero al 4 % en peso. En el presente documento, también se le introdujo LiTFSI como sal de litio en una proporción molar de $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 18/1$. La mezcla

resultante se agitó durante la noche a 70 °C para que el PEO y la sal de litio se disolvieran suficientemente en la solución polimérica. A continuación, se preparó una solución aditiva que contenía un iniciador y un agente de curado. El agente de curado fue diacrilato de polietilenglicol (PEGDA, $P_n = 575$), el iniciador fue peróxido de benzoilo (BPO), el PEGDA se usó en una cantidad del 20 % en peso basado en PEO, se usó BPO en una cantidad del 1 % en peso basado en PEGDA y se usó acetonitrilo como disolvente. La solución aditiva se agitó durante aproximadamente 1 hora para que los ingredientes introducidos en la misma se mezclaran bien. A continuación, se añadió la solución de aditivo a la solución de polímero y se mezclaron exhaustivamente las dos soluciones. La solución mezclada se aplicó a y recubrió sobre una película antiadherente usando una cuchilla doctor. La distancia de recubrimiento se fijó en 800 μm y la velocidad de recubrimiento se fijó en 20 mm/min. La película de liberación recubierta con la solución de recubrimiento se transfirió a una placa de vidrio, se dejó mantener el nivel, se secó durante una noche a temperatura ambiente y se secó al vacío a 100 °C durante 12 horas. De esta manera, se obtuvo una película electrolítica. La capa electrolítica resultante tenía un grosor de aproximadamente 50 μm .

(2) Fabricación de lámina porosa recubierta con material inhibidor

Se disolvió $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en etanol a una concentración del 2 % en peso para preparar una solución de sal metálica (cloruro de Au). Se preparó una tela no tejida de polietileno poroso con un espesor de 11 μm y una porosidad del 47 %, y se aplicaron 20 μl de la solución de sal metálica a la superficie superior de la banda no tejida mediante recubrimiento por centrifugación a una velocidad de 2.000 rpm y se secó para eliminar el etanol.

(3) Fabricación de la membrana electrolítica sólida

La lámina porosa preparada a partir de (2) se apiló con la película electrolítica obtenida a partir de (1), de tal manera que la lámina porosa pudiera disponerse entre las películas electrolíticas sólidas. La estructura resultante se sometió a un calandrado con rodillos con una separación controlada entre rodillos de 100 μm a 60 °C para que las películas electrolíticas pudieran introducirse a presión en la lámina porosa a través de ambas superficies de la lámina porosa. De esta manera, se obtuvo una membrana electrolítica sólida que incluía la lámina porosa incrustada en las membranas electrolíticas sólidas. La membrana electrolítica sólida resultante tenía un grosor de aproximadamente 100 μm .

2. Fabricación del electrodo positivo

NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) como un material activo de electrodo positivo, fibras de carbono crecidas en vapor (VGCF) como material conductor, y un electrolito sólido polimérico (PEO + LiTFSI, relación molar 18:1) se mezclaron en una proporción en peso de 80:3:17, y la mezcla resultante se introdujo en acetonitrilo, seguido de agitación, para proporcionar la suspensión del electrodo. Se preparó un colector de corriente de aluminio que tenía un espesor de 20 μm . La pasta se aplicó al colector de corriente usando una rasqueta y el producto resultante se secó al vacío a 120 °C durante 4 horas. A continuación, el prensado se llevó a cabo usando una prensa de rodillos para obtener un electrodo con una cantidad de carga de electrodo de 2 mAh/cm², un espesor de la capa de electrodo de 48 μm y una porosidad del 22 %.

3. Fabricación de la batería

El electrodo positivo se cortó en forma circular con una superficie de 1,4875 cm². Además, como contraelectrodo se preparó una lámina metálica de litio cortada en forma circular con una superficie de 1,7671 cm². La membrana electrolítica sólida obtenida del Ejemplo 1 se interpuso entre los dos electrodos para obtener una semicelda tipo moneda.

Ejemplo 2

Se obtuvo una membrana electrolítica sólida de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a una concentración del 5 % en peso, al fabricar la lámina porosa recubierta con un material inhibidor. Además, la membrana electrolítica sólida resultante se usó para obtener una batería de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se prepararon tres láminas de películas electrolíticas de la misma manera que en el Ejemplo 1. Además, se prepararon dos láminas de láminas porosas recubiertas con un material inhibidor de la misma manera que en el Ejemplo 1. Las películas electrolíticas y las láminas porosas se apilaron alternativamente de tal manera que una lámina porosa podía estar dispuesta entre dos películas electrolíticas, proporcionando de esta manera una estructura laminar. La estructura laminar se sometió a prensado con rodillo usando un rodillo de presurización para que las películas electrolíticas pudieran prensarse en las láminas. El rodillo de presurización se controló con una separación de 100 μm y el calandrado se realizó a 60 °C. De esta manera, se obtuvo una membrana electrolítica sólida que incluía una capa de soporte entre capas electrolíticas sólidas. La membrana electrolítica sólida resultante tenía un grosor de aproximadamente 150 μm .

Ejemplo 4

Se obtuvo una membrana electrolítica sólida de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la lámina porosa tenía una porosidad del 78 %. Además, la membrana electrolítica sólida resultante se usó para obtener una batería de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

Se obtuvo una membrana electrolítica sólida de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que la solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con una concentración del 2 % en peso no se recubrió por centrifugación sino por inmersión (velocidad de recubrimiento de 5 m/min). Además, la membrana electrolítica sólida resultante se usó para obtener una batería de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una lámina de película electrolítica de la misma manera que en el Ejemplo 1. Además, una batería se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la película electrolítica se usó como una membrana electrolítica sólida. La membrana electrolítica tenía un espesor de 50 μm .

Ejemplo comparativo 2

Se prepararon dos láminas de películas electrolíticas de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se apilaron dos láminas de electrolito sin usar ninguna lámina porosa y se laminaron entre sí a través de calandrado a 60 °C con una separación entre rodillos controlada a 100 μm , proporcionando de esta manera una membrana electrolítica. Además, la membrana electrolítica sólida resultante se usó para obtener una batería de la misma manera que en el Ejemplo 1. La membrana electrolítica tenía un espesor de 100 μm .

Ejemplo comparativo 3

Se prepararon tres láminas de películas electrolíticas de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se apilaron tres láminas de películas electrolíticas sin usar ninguna lámina porosa y se laminaron entre sí a través de calandrado a 60 °C usando un rodillo de presurización, proporcionando de esta manera una membrana electrolítica. Además, la membrana electrolítica sólida resultante se usó para obtener una batería de la misma manera que en el Ejemplo 1. La membrana electrolítica tenía un espesor de 150 μm .

Ejemplo comparativo 4

Se prepararon una primera película electrolítica y una segunda película electrolítica de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se disolvió $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en etanol a una concentración del 2 % en peso para preparar una solución de sal metálica (cloruro de Au). A continuación, se aplicaron 20 μl de la solución a una superficie de la primera película electrolítica mediante recubrimiento por rotación a una velocidad de 2.000 rpm, seguido de secado, para formar una capa de material inhibidor. Después de esto, la primera lámina electrolítica y la segunda lámina electrolítica se apilaron de manera que la capa de material inhibidor pudiera disponerse entre las láminas electrolíticas y se sometieron a calandrado a 60 °C usando un rodillo de presurización para llevar a cabo la laminación de dos láminas de láminas electrolíticas, proporcionando de esta manera una membrana electrolítica. Además, la membrana electrolítica sólida resultante se usó para obtener una batería de la misma manera que en el Ejemplo 1. La membrana electrolítica tenía un espesor de 100 μm .

Ejemplo de prueba 1: Evaluación de la conductividad iónica de la membrana electrolítica sólida

Cada una de las membranas electrolíticas sólidas de acuerdo con los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se cortó en forma circular de 1,1761 cm^2 . A continuación, la membrana electrolítica sólida se interpuso entre dos láminas de acero inoxidable (SUS) para obtener una célula de moneda. La impedancia electroquímica de la célula de moneda se determinó usando un analizador de impedancia (VMP3, Bio logic science instrument) a 60 °C en condiciones de una amplitud de 10 mV y un intervalo de barrido de 500 kHz a 20 mHz. La conductividad iónica se calcula a partir del resultado.

Ejemplo de prueba 2: Evaluación de la capacidad de descarga inicial y las características de vida

Cada una de las baterías de acuerdo con los Ejemplos 1-5 y los Ejemplos comparativos 1-4 se cargó/se descargó a 60 °C y 0,05C para evaluar la capacidad de descarga inicial.

- Condición de carga: corriente constante (CC)/tensión constante (CV), (4,15 V, 0,005 C de valor de corte de corriente)
- Condición de descarga: corriente constante (CC) 3 V, (0,05 C)

Mientras tanto, un punto de generación de cortocircuito se juzgó como un punto de comportamiento anormal de la tensión (variación inestable de la tensión) durante la carga, al evaluar las características de vida útil realizando la carga/descarga a 0,1 C.

5

[Tabla 1]

	Conductividad iónica (S/cm, 60 °C)	Capacidad de descarga (mAh/g, 4, 15 V)	Generación de cortocircuitos punto (N.º de ciclo)
Ejemplo 1	6×10^{-5}	145	22
Ejemplo 2	5×10^{-5}	142	26
Ejemplo 3	6×10^{-5}	138	32
Ejemplo 4	8×10^{-5}	151	18
Ejemplo 5	8×10^{-5}	152	20
Ejemplo comparativo 1	1×10^{-4}	156	5
Ejemplo comparativo 2	1×10^{-4}	154	7
Ejemplo comparativo 3	9×10^{-5}	145	8
Ejemplo comparativo 4	1×10^{-4}	159	18

Como puede verse a partir de la Tabla 1, cada una de las baterías que incluyen las membranas de electrolito sólido de acuerdo con los Ejemplos 1-5 desvelados en el presente documento muestra una mayor conductividad iónica y capacidad de descarga, en comparación con las baterías de acuerdo con los Ejemplos Comparativos, y también muestra un retraso en el punto de generación de cortocircuitos. Particularmente, al comparar el Ejemplo 1 con el Ejemplo Comparativo 4, puede verse que el material inhibidor provoca reacción eficazmente en un sitio donde la dendrita de litio crece por el miembro de soporte, incluso cuando el contenido de la capa inhibidora es pequeño, por lo que el punto de generación del cortocircuito se retrasa.

10

15 [Descripción de los números de dibujo]

11, 110: Colector de corriente de electrodo positivo

12, 120: Electrodo positivo

14, 140: Electrodo negativo

20

14a, 140a: Dendrita de litio

13, 130: Membrana electrolítica sólida

130a: Capa de soporte

131: Miembro de soporte, lámina porosa

132: Material inhibidor

25

133: Material electrolítico sólido

REIVINDICACIONES

1. Una membrana (130) electrolítica sólida para una batería de todo estado sólido, que comprende un miembro (131) de soporte, un material (132) inhibidor del crecimiento de dendritas de litio y un primer material (133) electrolítico sólido,
5 en donde el miembro (131) de soporte tiene una lámina porosa que incluye una pluralidad de poros y está dispuesto de tal manera que el miembro de soporte no está expuesto a una superficie superior, una superficie inferior o ambas superficies de la membrana electrolítica sólida, y el material (132) inhibidor del crecimiento de dendritas de litio se incorpora a la membrana electrolítica sólida recubriéndose sobre el miembro (131) de soporte o mezclándose con el primer material (133) electrolítico sólido;
10 el material (132) inhibidor del crecimiento de dendritas de litio (a) se proporciona en forma de (a1) una sal metálica derivada de un metal, (a2) un ion metálico del mismo, o ambos;
la lámina porosa es un material poroso que incluye una pluralidad de poros, y los poros están rellenos, al menos parcialmente, con una mezcla del primer material electrolítico sólido y el material inhibidor del crecimiento de dendritas de litio;
15 la membrana (130) electrolítica sólida tiene una conductividad iónica de $1,0 \times 10^{-7}$ S/cm o más y se mide como se describe en la memoria descriptiva;
el metal o ion metálico es Sr, Ca, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr(+3), Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, Pd, Ir, Pt(+2), Au, Pt(+4) o dos o más de ellos;
20 el primer material electrolítico sólido comprende un material electrolítico sólido polimérico conductor de iones que se prepara añadiendo una resina polimérica a una sal de litio disuelta, y muestra una conductividad iónica; y la lámina porosa es al menos una de una película polimérica que incluye una pluralidad de poros, una banda tejida que incluye un material polimérico y una banda no tejida que incluye un material polimérico.
25
2. La membrana electrolítica sólida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el metal es Au, Pt o dos o más de ellos.
3. La membrana electrolítica sólida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la sal metálica es cloruro, yoduro, cianuro, bromuro, sulfuro, hidróxido, fosfito, clorhidrato o dos o más de ellos.
4. La membrana electrolítica sólida de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un segundo material electrolítico sólido, y el segundo material electrolítico sólido comprende un material electrolítico sólido polimérico, un material electrolítico sólido a base de óxido, un material electrolítico sólido a base de sulfuro o dos o más materiales electrolíticos sólidos de ellos.
- 35
5. Un método de fabricación de la membrana electrolítica sólida como se define en la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
40 (S1) preparar al menos una película de electrolito sólido y al menos un miembro de soporte recubierto con un material inhibidor;
(S2) apilar el miembro de soporte con la película de electrolito sólido para preparar una estructura laminar; y
(S3) prensar la estructura laminar de tal manera que el miembro de soporte esté embebido en la película electrolítica sólida.
45
6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la estructura laminar de la etapa (S2) comprende el miembro de soporte interpuesto entre dos láminas de películas electrolíticas sólidas.
7. Un método de fabricación de la membrana electrolítica sólida como se define en la reivindicación 1, que comprende impregnar un miembro de soporte recubierto con un material inhibidor con una composición de impregnación que contiene un material electrolítico sólido de tal manera que los poros del miembro de soporte se llenen con la composición de impregnación.
- 50
8. Una batería de todo estado sólido que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y una membrana electrolítica sólida interpuesta entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, en donde el electrodo negativo comprende metal de litio como un material activo del electrodo y la membrana electrolítica sólida es la misma que como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 55

FIG. 1

10

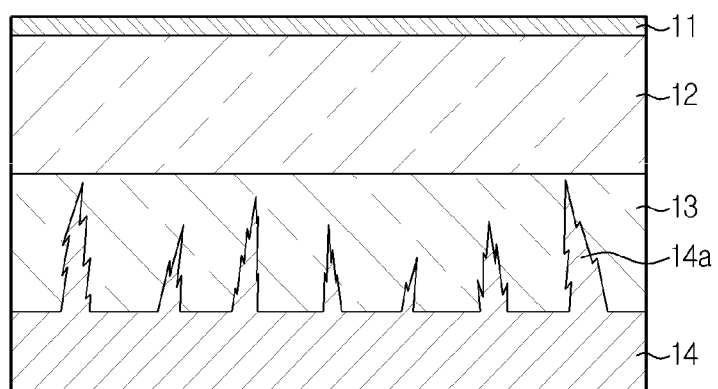


FIG. 2

130

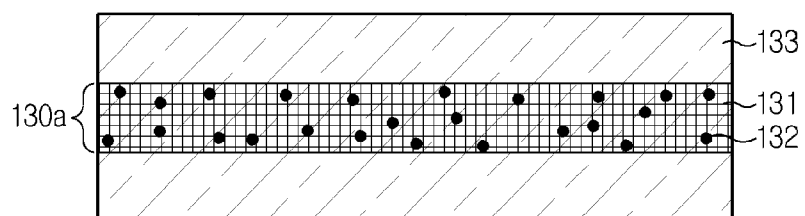


FIG. 3

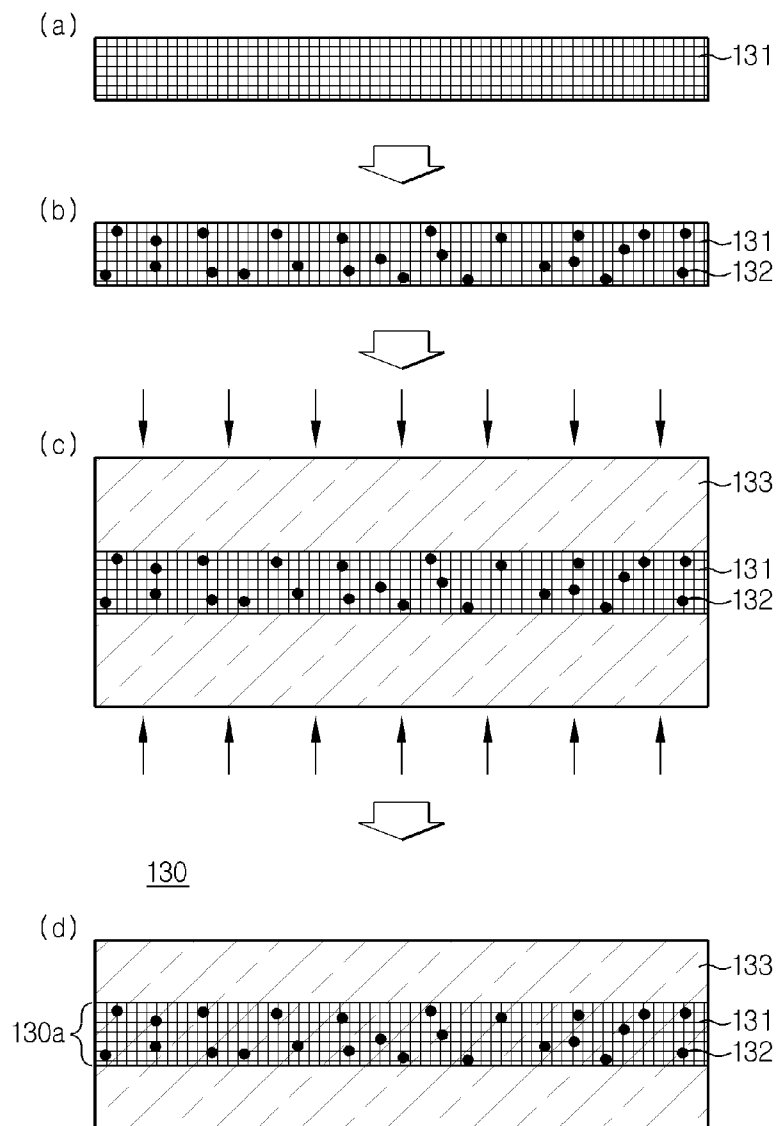


FIG. 4

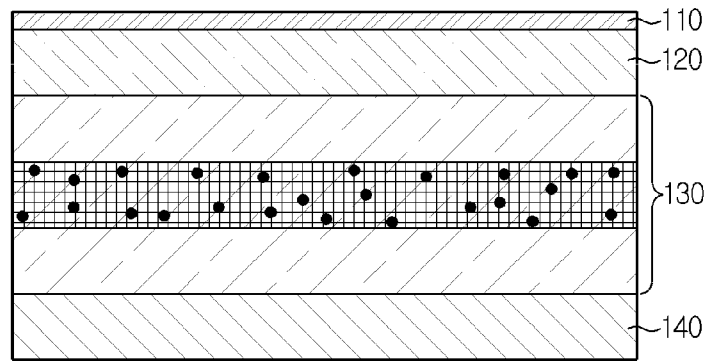


FIG. 5

