

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 203**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 50/449 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2020** **PCT/KR2020/001508**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2020** **WO20159296**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2020** **E 20749164 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2024** **EP 3748760**

54 Título: **Electrodo con película de aislamiento, método de fabricación del mismo, y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

01.02.2019 KR 20190014019
20.01.2020 KR 20200007113

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YUN, HYUNWOONG;
HAH, HOEJIN y
YOON, JONG KEON

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 997 203 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo con película de aislamiento, método de fabricación del mismo, y batería secundaria de litio que comprende el mismo

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un conjunto de electrodos que incluye una película de aislamiento, a un método de fabricación del mismo, y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

Con un rápido aumento en el uso de combustibles fósiles, existe una demanda creciente para usar energía alternativa o energía limpia. Como parte de esta tendencia, los esfuerzos de investigación más activos se han concentrado en los campos de generación de energía y almacenamiento que usan electroquímica.

Ahora, un ejemplo típico de elementos electroquímicos que usan tal energía electroquímica incluye una batería secundaria, y su uso se ha expandido gradualmente en una amplia gama de campos.

Recientemente, con gran progreso y creciente demanda para el desarrollo tecnológico de dispositivos portátiles tales como ordenadores portátiles, teléfonos portátiles, cámaras y similares, también ha habido una demanda creciente rápidamente de baterías secundarias como fuente de energía. De tales baterías secundarias, se han realizado muchos estudios sobre baterías secundarias de litio que son respetuosas con el medio ambiente y presentan altas características de carga y descarga, así como características de vida útil larga. Además, tales baterías secundarias de litio se han comercializado y usado ampliamente.

Un conjunto de electrodos incorporado en una carcasa de batería es un elemento de generación de energía capaz de cargarse y descargarse que tiene una estructura de apilamiento de un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo. El conjunto de electrodos se clasifica en: un tipo enrollado en espiral en el que un separador se interpone entre electrodos positivos y negativos de tipo lámina larga con un material activo aplicado sobre los mismos, todos los cuales se enrollan juntos; un tipo de apilamiento en el que una pluralidad de electrodos positivos y negativos que tienen un tamaño predeterminado se apilan secuencialmente con un separador interpuesto entre los mismos; una combinación de los mismos, es decir, un tipo de apilamiento/plegado en el que una bicelda o una celda completa que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador se enrolla en una película de separación de tipo lámina larga; y un tipo de laminación/apilamiento en el que la bicelda o la celda completa se laminan y apilan secuencialmente.

Mientras tanto, una batería secundaria de litio generalmente tiene una estructura en la que una disolución de electrolito no acuoso se impregna en un conjunto de electrodos que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador poroso. En general, el electrodo positivo se fabrica recubriendo una mezcla de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo sobre una lámina de aluminio, y el electrodo negativo se fabrica recubriendo una mezcla de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo sobre una lámina de cobre.

En general, el material activo de electrodo positivo es un óxido de litio-metal de transición, y el material activo de electrodo negativo es un material a base de carbono. Recientemente, sin embargo, se ha comercializado una batería de metal de litio, que usa el propio metal de litio como material activo de electrodo negativo. Además, se han realizado activamente estudios sobre una batería sin litio que usa un colector de corriente sólo como electrodo negativo al fabricarse y posteriormente recibe litio del electrodo positivo por medio de descarga para usar metal de litio como material activo de electrodo negativo.

Mientras tanto, tal batería secundaria de litio tiene el riesgo de provocar un cortocircuito debido a un contacto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo cuando se expone a altas temperaturas. Además, si una gran cantidad de corriente eléctrica fluye dentro de un corto periodo de tiempo debido a sobrecarga, cortocircuito interno/externo, aplastamiento local, etc., existe un riesgo de ignición/explosión a medida que la batería se calienta por medio de una reacción exotérmica.

Además, a medida que se repiten la carga y la descarga, el gas generado por reacciones secundarias entre un material de electrodo y una disolución de electrolito no sólo expande el volumen de la batería secundaria, sino que también provoca problemas de seguridad tales como explosión.

En particular, en el caso de la batería de metal de litio que usa metal de litio como material activo de electrodo negativo, una dendrita crece a medida que se repiten la carga y la descarga. A medida que progresa un determinado nivel de degeneración, la dendrita cae, luego fluye con una disolución de electrolito, y luego fluye fuera de una porción poco unida del separador. Después de eso, tal dendrita caída entra en contacto con el electrodo positivo para provocar un cortocircuito. Además, a medida que crece la dendrita, penetra en el separador y entra en contacto

con el electrodo positivo, lo que da como resultado una pérdida de rendimiento electroquímico.

Para abordar tal fenómeno, se ha unido una cinta de aislamiento sobre una lengüeta de electrodo para evitar el cortocircuito con el contraelectrodo. Alternativamente, se han hecho intentos para evitar el cortocircuito entre los electrodos formando una capa de recubrimiento mixta orgánica-inorgánica sobre el separador, para impedir la contracción del separador debido al calor.

Sin embargo, tal fenómeno no se produce sólo en la porción de lengüeta, y el uso de tal cinta aislante resuelve simplemente sólo el problema de cortocircuito y es todavía insuficiente para satisfacer la demanda de asegurar la seguridad de las baterías afectadas por sobrecarga, reacción secundaria de electrolito, y crecimiento de dendrita de litio. La formación de la capa de recubrimiento mixta orgánica-inorgánica tampoco resuelve eficazmente el problema.

Por consiguiente, todavía existe una alta demanda de una estructura capaz de asegurar eficientemente la seguridad de las baterías al resolver los problemas anteriores.

A partir del documento JP 2017 050102 A se conoce un conjunto de electrodos para una batería secundaria de litio que comprende un electrodo, un separador y un contraelectrodo, en el que se forma una capa de aislamiento eléctrico en toda la superficie de uno o ambos lados del electrodo, y la capa de aislamiento eléctrico es una película mixta orgánica-inorgánica que contiene partículas inorgánicas y un polímero aglutinante.

Descripción detallada de la invención

Problema técnico

Por consiguiente, la presente divulgación ha realizado un esfuerzo para resolver los problemas mencionados anteriormente de la técnica anterior, así como los objetos técnicos que se han solicitado desde el pasado.

Específicamente, la presente divulgación es para proporcionar un conjunto de electrodos que tiene una estructura en la que una composición mixta orgánica-inorgánica que contiene partículas inorgánicas y un polímero aglutinante se forma en forma de una película de aislamiento sobre toda la superficie de electrodo, para impedir de manera eficaz un cortocircuito con un contraelectrodo que puede provocarse por diversas causas, y un método de fabricación de los mismos.

La presente divulgación también es para proporcionar un conjunto de electrodos capaz de impedir una disminución en la capacidad incluso cuando la película de aislamiento se incluye sobre toda la superficie de electrodo mientras que impide el cortocircuito anterior, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Además, la presente divulgación es para proporcionar un conjunto de electrodos que tiene seguridad contra penetración de clavo usando una película de aislamiento que contiene partículas inorgánicas específicas cuando se usa un electrodo que contiene CNT como material conductor, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Solución técnica

Según una realización de la presente divulgación, se proporciona un conjunto de electrodos para una batería secundaria de litio tal como se define en la reivindicación 1.

Además, el electrodo incluye una lengüeta que se extiende desde un colector de corriente, y la película de aislamiento se forma adicionalmente sobre la lengüeta.

En este caso, la película de aislamiento formada sobre la lengüeta puede formarse sobre una porción de la lengüeta que excluye una porción conectada al terminal externo.

En el presente documento, la lengüeta que se extiende desde el colector de corriente puede combinarse con el colector de corriente mediante soldadura y puede troquelarse en una forma que se extiende desde el colector de corriente tras el troquelado del electrodo.

Puesto que la película de aislamiento según la presente divulgación se forma sobre toda la superficie del electrodo, no debe inhibirse el movimiento de los iones de litio debido a la carga y descarga del electrodo.

Por tanto, la película de aislamiento puede ser una película mixta orgánica-inorgánica que contiene partículas inorgánicas y un polímero aglutinante para garantizar la movilidad de los iones de litio. Puesto que la película mixta orgánica-inorgánica tiene mejor movilidad de los iones de litio que el separador, incluso si se forma sobre toda la superficie del electrodo, es posible inhibir una disminución en la capacidad y rendimiento de salida de la batería.

El polímero aglutinante no está limitado a menos que provoque una reacción secundaria con una disolución de electrolito. En particular, sin embargo, el polímero aglutinante puede ser uno de los cuales una temperatura de

transición vítrea (T_g) sea tan baja como sea posible, preferiblemente en un intervalo de -200 a 200 °C. Esto es porque tal polímero aglutinante puede mejorar las propiedades mecánicas de una película de aislamiento final.

Además, el polímero aglutinante no necesita tener una capacidad de conducción de iones, pero es más preferible usar el polímero que tenga la capacidad de conducción de iones. Si la película de aislamiento cubre una parte del electrodo, los iones de litio de un material activo pueden moverse incluso en tal porción cubierta, lo que es preferible en cuanto a capacidad.

Por tanto, es preferible que el polímero aglutinante tenga una alta constante dieléctrica. De hecho, el grado de disociación de la sal en una disolución de electrolito depende de la constante dieléctrica de un disolvente de electrolito. A medida que aumenta la constante dieléctrica del polímero, puede mejorarse el grado de disociación de la sal en el electrolito. La constante dieléctrica del polímero usado puede ser de 1 o más, particularmente en un intervalo de 1,0 a 100 (frecuencia de medición = 1 kHz), y preferiblemente 10 o más.

Además de las funciones descritas anteriormente, el polímero aglutinante puede tener una característica de gelificarse para mostrar un alto grado de hinchamiento con una disolución de electrolito, cuando se impregna en la disolución de electrolito líquido. De hecho, si el polímero aglutinante es un polímero que tiene un excelente grado de hinchamiento con una disolución de electrolito, la disolución de electrolito inyectada después de ensamblar una batería permea el polímero, y el polímero que retiene la disolución de electrolito absorbida llega a tener una capacidad de conducción de iones para el electrolito. Por tanto, si es posible, el índice de solubilidad del polímero está preferiblemente en un intervalo de 15 a 45 MPa^{1/2}, más preferiblemente en un intervalo de 15 a 25 MPa^{1/2} y de 30 a 45 MPa^{1/2}. Si el índice de solubilidad es de menos de 15 MPa^{1/2} y más de 45 MPa^{1/2}, resulta difícil tener hinchamiento con la disolución de electrolito líquido para una batería convencional.

Los ejemplos de tal polímero aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), acetato de celulosa, acetato-butarato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno, poliimida, una mezcla de los mismos, o similares, pero no se limita a los mismos. Puede usarse cualquier material solo o en combinación, siempre que incluya las características descritas anteriormente.

Mientras tanto, una partícula inorgánica, es decir, otro componente que forma la película de aislamiento hace posible formar un espacio vacío entre las partículas inorgánicas, y desempeña un papel para formar una porosidad fina y también sirve como espaciador capaz de mantener una forma física. Además, la partícula inorgánica tiene una característica de no tener una propiedad física cambiada incluso a una alta temperatura de 200 °C y, por tanto, la capa mixta orgánica-inorgánica formada llega a tener una excelente resistencia térmica.

La partícula inorgánica no está particularmente limitada, siempre que sea electroquímicamente estable. Dicho de otro modo, la partícula inorgánica que puede usarse en la presente divulgación no está particularmente limitada, a menos que provoque una reacción de oxidación y/o reducción en un intervalo de tensión de trabajo de una batería que va a aplicarse (por ejemplo, 0-5V basado en Li/Li+). En particular, en el caso de usar una partícula inorgánica que tenga una capacidad de transferencia de iones, puede mejorarse la conductancia iónica en los elementos electroquímicos para mejorar el rendimiento y, por tanto, es preferible la que tenga una alta conductancia de iones. Además, si la partícula inorgánica tiene una alta densidad, es difícil dispersar tales partículas durante la preparación y existe el problema de aumentar el peso cuando se fabrica una batería. Por tanto, es preferible la que tenga una densidad pequeña, si es posible. Además, un material inorgánico que tiene una alta constante dieléctrica contribuye a un aumento en el grado de disociación de la sal de electrolito en un electrolito líquido, por ejemplo, una sal de litio para mejorar la conductancia de iones de la disolución de electrolito. Finalmente, si la partícula inorgánica tiene conductividad térmica, la capacidad de absorción de calor es excelente, de modo que el calor puede concentrarse de manera local para formar un punto de calentamiento, inhibiendo de ese modo un fenómeno de fuga térmica.

Por los motivos descritos anteriormente, es preferible que la partícula inorgánica sea (a) una partícula inorgánica altamente dieléctrica, de la cual la constante dieléctrica es de 1 o más, 5 o más, preferiblemente 10 o más, (b) una partícula inorgánica que tiene piezoelectricidad, (c) una partícula inorgánica térmicamente conductora, (d) una partícula inorgánica que tiene capacidad de transferencia de iones de litio, o una mezcla de los mismos.

La partícula inorgánica que tiene piezoelectricidad significa un material que es no conductor a presión atmosférica, pero tiene una propiedad electrificada debido a un cambio en una estructura interna cuando se aplica una determinada presión. Tal partícula inorgánica presenta una alta característica dieléctrica, en la que la constante dieléctrica es de 100 o más. Si tal partícula inorgánica se alarga o comprime tras la aplicación de una determinada presión, se generan cargas eléctricas para cargar respectivamente un lado positivamente y el otro lado negativamente. Por tanto, tal partícula es un material que tiene una función de provocar una diferencia de potencial entre ambos lados.

Si se usa la partícula inorgánica que tiene las características anteriores como componente de la película de

aislamiento, esta partícula puede no sólo impedir que ambos electrodos entren en contacto directo por un choque externo o el crecimiento dendrítico, sino también generar una diferencia de potencial dentro de la partícula por un choque externo debido a la piezoelectricidad de la partícula inorgánica. Por tanto, se realiza una transferencia de electrones entre ambos electrodos, es decir, un flujo de corrientes eléctricas mínimas para lograr una disminución gradual en la tensión de batería, mejorando de ese modo la seguridad.

Los ejemplos de la partícula inorgánica que tiene piezoelectricidad incluyen BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), hafnia (HfO_2), una mezcla de los mismos o similares, pero no se limitan a los mismos.

La partícula inorgánica que tiene la capacidad de transferencia de iones de litio se refiere a una partícula inorgánica que tiene la función de contener un elemento de litio, pero que no almacena litio para mover un ion de litio. La partícula inorgánica que tiene la capacidad de transferencia de iones de litio puede transferir y mover un ion de litio debido a la clase de defectos presentes en el interior de una estructura de partícula. Por tanto, tal partícula puede impedir una disminución en la movilidad del litio provocada por la formación de la película de aislamiento, impidiendo de ese modo una disminución en la capacidad de la batería.

Los ejemplos de la partícula inorgánica que tienen la capacidad de transferencia de iones de litio incluyen: vidrio a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$) tal como fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio-titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio-aluminio-titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O-9Al}_2\text{O}_3\text{-38TiO}_2\text{-39P}_2\text{O}_5$, etc.; tiofosfato de litio-germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$) tal como titanato de litio-lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$, etc.; nitrato de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$) tal como Li_3N , etc.; vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) tal como $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, etc.; vidrio a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) tal como $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, etc.; una mezcla de los mismos; o similares, pero no se limita a los mismos.

Además, los ejemplos de la partícula inorgánica que tiene una constante dieléctrica de 1 o más incluyen SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC , una mezcla de los mismos o similares, pero no se limita a los mismos.

La partícula inorgánica térmicamente conductora es un material que tiene propiedades aislantes, porque proporciona baja resistencia térmica, pero no proporciona conductividad eléctrica. Por ejemplo, la partícula inorgánica térmicamente conductora puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en nitrato de aluminio (AlN), nitrato de boro (BN), alúmina (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC), y óxido de berilio (BeO), pero no se limita a los mismo.

Si se mezclan la partícula inorgánica altamente dieléctrica, la partícula inorgánica que tiene piezoelectricidad, la partícula inorgánica térmicamente conductora y la partícula inorgánica que tiene capacidad de transferencia de iones de litio descritas anteriormente, puede duplicarse su efecto sinérgico.

El tamaño de la partícula inorgánica no está limitado, pero es preferible que el tamaño de la misma esté en un intervalo de 0,001 a 10 μm , si es posible, para formar una película de aislamiento con un grosor uniforme y formar una porosidad apropiada entre las partículas inorgánicas. Si tal tamaño es de menos de 0,001 μm , se deteriora la dispersibilidad y, por tanto, resulta difícil controlar una propiedad de la película mixta orgánica-inorgánica. Si tal tamaño es de más de 10 μm , aumenta el grosor para degradar la propiedad mecánica y la película de aislamiento tampoco cumple el papel de la misma debido a un tamaño de poro excesivamente grande, pero aumenta la posibilidad de provocar un cortocircuito interno mientras se carga y descarga una batería.

El contenido de la partícula inorgánica no está particularmente limitado, pero es preferible que tal contenido esté en un intervalo del 1 al 99 % en peso, más preferiblemente en un intervalo del 10 al 95% por el 100 % en peso de la mezcla de las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante. Si el contenido de la misma es de menos del 1 % en peso, el contenido de polímero se vuelve excesivamente grande para disminuir el tamaño de poro y la porosidad debido a una disminución en el espacio vacío formado entre las partículas inorgánicas y, por tanto, puede deteriorarse la movilidad de los iones de litio. En cambio, si el contenido de la misma es de más del 99 % en peso, el contenido de polímero se vuelve excesivamente pequeño para deteriorar una propiedad mecánica de la película de aislamiento final debido a una fuerza adhesiva debilitada entre los materiales inorgánicos.

Como tal, cuando se forma la película de aislamiento con la película mixta orgánica-inorgánica que incluye el polímero aglutinante y las partículas inorgánicas, la película de aislamiento tiene una estructura de poros uniforme formada por el volumen intersticial entre las partículas inorgánicas. A través de tal poro, se mueve suavemente un ion de litio y se llena una gran cantidad de disolución de electrolito para mostrar una alta tasa de impregnación, impidiendo de ese modo una disminución en el rendimiento de batería provocado por la formación de la película de aislamiento.

En ese momento, el tamaño de poro y la porosidad pueden controlarse juntos ajustando el tamaño y el contenido de la partícula inorgánica.

Además, la película mixta orgánica-inorgánica que incluye las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante no

tiene una contracción térmica a altas temperaturas debido a la resistencia térmica de las partículas inorgánicas. Por tanto, la película de aislamiento se mantiene incluso en condiciones de tensión provocadas por factores internos o externos tales como altas temperaturas, choques externos, etc., siendo de ese modo eficaz en impedir un cortocircuito y retrasar la fuga térmica debido a un efecto endotérmico de las partículas inorgánicas.

Además, una película de aislamiento de este tipo también puede desempeñar un papel de SEI artificial, de modo que también tiene un efecto de suprimir la generación de gas inhibiendo las reacciones secundarias del electrolito.

El grosor de tal película de aislamiento formada puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 50 μm , particularmente de 1 μm o más, de 2 μm o más, o de 3 μm o más, y puede ser de 40 μm o menos, de 30 μm o menos, o de 20 μm o menos.

Si el grosor de la película de aislamiento es demasiado bajo más allá del intervalo anterior, no puede lograrse un efecto de impedir un cortocircuito. Si el grosor de la misma es demasiado alto, no es preferible porque el volumen total del electrodo se vuelve grande y se deteriora la movilidad de los iones de litio.

Mientras tanto, la película de aislamiento puede formarse sobre un lado o ambos lados del electrodo en una dirección que está orientada hacia el contraelectrodo. Por tanto, cuando los contraelectrodos se laminan sobre ambos lados del electrodo, la película de aislamiento puede formarse sobre toda la superficie de ambos lados, o cada uno del electrodo y el contraelectrodo puede incluir la película de aislamiento.

Es decir, en un ejemplo, la película de aislamiento también puede formarse sobre toda la superficie del contraelectrodo en una dirección que está orientada hacia el electrodo, en la que la película de aislamiento puede ser una película mixta orgánica-inorgánica que incluye partículas inorgánicas y un polímero aglutinante como en la película de aislamiento formada sobre el electrodo.

Por ejemplo, cuando se incluye un electrodo y un contraelectrodo, se forma la película de aislamiento del electrodo sobre un lado o ambos lados que están orientados hacia el contraelectrodo, y el contraelectrodo puede o no incluir la película de aislamiento.

Sin embargo, cuando se incluyen dos o más electrodos y dos o más contraelectrodos, son posibles estructuras más variadas.

Por ejemplo, cuando los dos o más electrodos incluyen la película de aislamiento sobre sólo un lado, uno o más contraelectrodos pueden incluir la película de aislamiento de modo que la película de aislamiento se forma entre el contraelectrodo y el electrodo sobre el otro lado del electrodo.

Por otro lado, cuando los dos o más electrodos incluyen la película de aislamiento sobre ambos lados, el contraelectrodo puede o no incluir la película de aislamiento.

Además, cuando algunos de los dos o más electrodos incluyen la película de aislamiento sobre sólo un lado y algunos incluyen la película de aislamiento sobre ambos lados, son posibles diversas estructuras. Por ejemplo, el contraelectrodo puede incluir la película de aislamiento en una posición en la que la película de aislamiento no está presente entre el electrodo y el contraelectrodo, o el contraelectrodo puede incluir la película de aislamiento sobre toda la superficie de un lado o ambos lados.

Es decir, siempre que la estructura tenga la película de aislamiento sobre el electrodo y/o el contraelectrodo en una posición en la que puede producirse un cortocircuito entre el electrodo y el contraelectrodo, la estructura se incluye en el alcance de la presente divulgación.

Después de un estudio en profundidad por los presentes solicitantes, se ha confirmado que cuando el aislante formado sobre todo el electrodo según la presente divulgación está en forma de una película de aislamiento, presenta la mejor seguridad y no deteriora las características de la batería secundaria tal como capacidad, conductividad iónica, etc. Sin embargo, cuando la composición mixta orgánica-inorgánica se recubre directamente sobre el electrodo, puede haber una disminución en el rendimiento de la batería secundaria, lo que no es preferible. Esto puede ser debido a que el material de recubrimiento se impregna en los poros de la mezcla de electrodo cuando se recubre directamente, aumentando de ese modo la resistencia de la celda.

Por tanto, en la presente divulgación, se denominó película de aislamiento en lugar de capa de aislamiento para excluir la forma recubierta.

La película de aislamiento es una película de aislamiento fabricada independientemente, y puede formarse mediante laminación o transferencia sobre el electrodo. Por tanto, en la presente divulgación, la "formación" de la película de aislamiento incluye "laminación" y "transferencia".

Para mayor claridad, en la figura 1 se muestra una ilustración según la estructura anterior de la presente divulgación.

La figura 1 se una vista en perspectiva en despiece ordenado de un conjunto de electrodos según una realización de la presente divulgación, en el que se forma una película de aislamiento sobre un electrodo.

5 Haciendo referencia a la figura 1, el conjunto de electrodos incluye un electrodo 100, un contraelectrodo 120, un separador 110, y una película 130 de aislamiento que cubre toda la superficie 101 del electrodo 100 y una parte de una lengüeta 102 entre el electrodo 100 y el separador 110.

Mientras tanto, en la presente divulgación, el electrodo puede ser un electrodo positivo o un electrodo negativo.

10 Por ejemplo, cuando el electrodo es un electrodo positivo, el contraelectrodo puede ser un electrodo negativo, y cuando el electrodo es un electrodo negativo, el contraelectrodo puede ser un electrodo positivo.

15 Cuando el electrodo es un electrodo positivo o un electrodo negativo, el electrodo puede tener una estructura en la que una mezcla de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un material conductor, y un aglutinante se forma sobre al menos un lado del colector de corriente de electrodo. El contraelectrodo puede tener una estructura similar en la que una mezcla de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un material conductor, y un aglutinante se forma sobre al menos un lado del colector de corriente de electrodo.

20 Alternativamente, cuando el electrodo según la presente divulgación es un electrodo positivo, el electrodo puede tener una estructura en la que una mezcla de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un material conductor, y un aglutinante se forma sobre al menos un lado del colector de corriente de electrodo. El contraelectrodo, que es un electrodo negativo, puede tener una estructura en la que se deposita metal de litio sobre el colector de corriente de electrodo, o puede estar formado por sólo el colector de corriente de electrodo.

25 Alternativamente, cuando el electrodo según la presente divulgación es un electrodo negativo, el electrodo puede tener una estructura en la que se deposita metal de litio sobre el colector de corriente de electrodo, o puede estar formado por sólo el colector de corriente de electrodo. El contraelectrodo, que es un electrodo positivo, puede tener una estructura en la que una mezcla de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un material conductor, y un aglutinante se forma sobre al menos un lado del colector de corriente de electrodo.

30 Es decir, una batería de iones de litio, una batería de polímero de litio y similares pueden prepararse a partir del conjunto de electrodos según la presente divulgación, pero también pueden prepararse una batería de metal de litio que usa metal de litio como material activo de electrodo negativo, una batería sin litio fabricada por sólo un colector de corriente de electrodo negativo, etc.

35 Mientras tanto, el material activo de electrodo incluido en el electrodo positivo se denomina material activo de electrodo positivo, y el colector de corriente de electrodo se denomina colector de corriente de electrodo positivo.

40 El colector de corriente de electrodo positivo se fabrica generalmente para tener un grosor de 3-500 μm , que no está particularmente limitado, siempre que tal colector de corriente tenga alta conductividad mientras no provoque un cambio químico en la batería. Por ejemplo, tal colector de corriente usado puede ser uno seleccionado de acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, y aluminio o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata, particularmente aluminio. El colector de corriente puede aumentar la fuerza adhesiva del material activo de electrodo positivo de tal manera que se forma una irregularidad mínima sobre una superficie del mismo, y puede tener diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, etc.

45 El material activo de electrodo positivo puede incluir, por ejemplo, un compuesto de tipo dispuesto en capas o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición tales como óxido de litio-níquel (LiNiO_2), etc.; óxido de litio-manganeso tal como la fórmula química de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en la que, x es 0 - 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 , etc.; un óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); un óxido de vanadio tal como LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, etc.; un óxido de litio-níquel de tipo sitio de Ni representado por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que, $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga}$ y $x = 0,01 - 0,3$); un óxido compuesto de litio-manganeso representado por la fórmula química de $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que, $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta}$ y $x = 0,01 - 0,1$) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que, $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu o Zn}$); LiMn_2O_4 en la que una parte de Li de la fórmula química se sustituye con un ion de metal alcalinotérreo; un compuesto de disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, pero no se limita a los mismos.

50 De manera similar, el material activo de electrodo incluido en el electrodo negativo se denomina material activo de electrodo negativo, y el colector de corriente de electrodo se denomina colector de corriente de electrodo negativo.

55 En general, el colector de corriente de electrodo negativo se fabrica para tener un grosor de 3 a 500 μm . Tal colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado, siempre que tenga conductividad mientras no provoque un cambio químico en la batería. Por ejemplo, tal colector de corriente usado puede ser cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata, etc., aluminio-cadmio aleación, etc. Además, como el colector de corriente de electrodo positivo anterior, el colector de corriente de electrodo negativo puede aumentar la fuerza de unión del material activo de

electrodo negativo de tal manera que se forma una irregularidad mínima sobre una superficie del mismo, y puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, etc.

- 5 Puesto que la batería de metal de litio también puede fabricarse en una forma en la que el propio metal de litio puede realizar simultáneamente el papel del colector de corriente y el material activo, el colector de corriente puede usar metal de litio.

10 Como material activo de electrodo negativo, pueden usarse los siguientes: por ejemplo, carbono tal como carbono grafitizado duro, carbono a base de grafito, etc.; un óxido compuesto metálico tal 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, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos del grupo 1, 2 y 3 en la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \geq y \geq 3$; $1 \geq z \geq 8$), etc.; metal de litio; una aleación de litio; una aleación a base de silicio; una aleación a base de estaño; un óxido metálico tal 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 y similares; un polímero conductor tal como poliacetileno, etc.; un material a base de Li-Co-Ni, etc.

15 El material conductor se añade convencionalmente en una cantidad del 0,1 al 30 % en peso, preferiblemente del 1 al 10 % en peso, más preferiblemente del 1 al 5 % en peso basado en el peso total de la mezcla que contiene un material activo de electrodo positivo. Tal material conductor no está particularmente limitado, siempre que tenga conductividad mientras no provoca un cambio químico en la batería, en el que pueden usarse los siguientes: por ejemplo, grafito tal como grafito natural, grafito artificial o similares; negro de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, etc.; fibra conductora tal como material textil de carbono, material textil de metal o similares; polvo de metal tal como fluorocarbono, aluminio, polvo de níquel, etc.; fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc, titanato de potasio, etc.; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio, etc.; derivados de polifenileno, nanotubo de carbono (CNT), etc.

20 El aglutinante es un componente que ayuda en la unión de un material activo, un material conductor y similares, así como la unión de un colector de corriente, y se añade convencionalmente en una cantidad del 0,1 al 30 % en peso, preferiblemente del 1 al 10 % en peso, más preferiblemente del 1 al 5 % en peso basado en el peso total de la mezcla que contiene un material activo de electrodo positivo. Los ejemplos de tal aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado, diversos copolímeros, etc.

25 Además, después del estudio en profundidad por los presentes solicitantes, se ha confirmado que cuando el electrodo tiene una estructura en la que una mezcla de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un material conductor, y un aglutinante se forma sobre al menos un lado de un colector de corriente de electrodo, e incluye nanotubo de carbono (CNT) como material conductor, es posible lograr seguridad contra penetración de 30 clavo incluyendo las (c) partículas inorgánicas térmicamente conductoras como las partículas inorgánicas en la película de aislamiento.

35 Es decir, cuando se incluye CNT como material conductor, es posible lograr alta seguridad contra penetración de clavo con el uso de la película de aislamiento que incluye las partículas inorgánicas térmicamente conductoras, en comparación con una película de aislamiento que incluye otras partículas inorgánicas.

40 Por tanto, cuando se incluye CNT como material conductor, es preferible formar la película de aislamiento que incluye las partículas inorgánicas térmicamente conductoras sobre la superficie del electrodo.

45 En el presente documento, la partícula inorgánica térmicamente conductora es tal como se describió anteriormente.

50 Mientras tanto, como separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, se usa una película delgada aislante que tiene alta permeabilidad de iones y resistencia mecánica. El diámetro de poro del separador es generalmente de 0,01 a 10 μm , y el grosor del mismo es generalmente de 1 a 300 μm . Como separador, pueden usarse los siguientes: por ejemplo, un polímero a base de olefina tal como polipropileno químicamente resistente e hidrófobo, etc.; una lámina o un material textil no tejido fabricados de fibra de vidrio, polietileno o similares; etc. Si se usa un electrolito sólido tal como un polímero como electrolito, el electrolito sólido también puede servir como separador.

55 Específicamente, el separador puede ser un separador SRS (separador reforzado de seguridad). El separador SRS tiene una estructura en la que la capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica/inorgánica se recubre sobre un sustrato del separador a base de poliolefina.

60 Las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante que forman la capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica/inorgánica del separador SRS son similares a los descritos anteriormente.

Cuando el separador es el separador SRS, el separador tiene la misma composición que, o una composición similar a, la película de aislamiento y, por tanto, puede observarse que se superpone en una estructura. Sin embargo, la película de aislamiento formada sobre el electrodo se fabrica y se forma independientemente del separador, y separada por un límite con la capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica/inorgánica del separador.

La batería convencional que incluye el separador SRS todavía tiene los problemas de seguridad mencionados anteriormente en los que las dendritas de litio penetran en la capa mixta orgánica-inorgánica del separador SRS. Por tanto, la película de aislamiento del electrodo debe estar separada del separador SRS con un límite para impedir de manera eficaz el cortocircuito de la batería previsto por la presente divulgación, y garantizar la seguridad de la batería.

Más específicamente, cuando hay una película de aislamiento separada del separador SRS, incluso si las dendritas de litio generadas desde el electrodo negativo crecen verticalmente a través del separador SRS, las dendritas pueden crecer horizontalmente en un espacio entre la película de aislamiento y el separador SRS separado, impidiendo de ese modo el cortocircuito de la batería.

Según otra realización de la presente divulgación, se proporciona un método de fabricación del conjunto de electrodos, que comprende las etapas de:

(a) fabricar un electrodo y un contraelectrodo;

(b) preparar un material laminado en el que una película mixta orgánica-inorgánica se lamina sobre una película desprendible recubriendo una composición mixta orgánica-inorgánica que contiene partículas inorgánicas y un polímero aglutinante sobre una película desprendible, seguido de secado;

(c) laminar la película mixta orgánica-inorgánica después de retirar la película desprendible del material laminado sobre toda la superficie del electrodo en una dirección que está orientada hacia el contraelectrodo, o directamente transferir la película mixta orgánica-inorgánica del material laminado sobre toda la superficie en una dirección que está orientada hacia el contraelectrodo para formar una película de aislamiento sobre el electrodo; y

(d) fabricar un conjunto de electrodos interponiendo un separador SRS entre el electrodo sobre el que se forma la película de aislamiento y el contraelectrodo.

El electrodo y el contraelectrodo del procedimiento (a) puede fabricarse para tener la estructura descrita anteriormente.

El material laminado se forma en el procedimiento (b) recubriendo una composición mixta orgánica-inorgánica sobre una película desprendible y secando la misma, en el que el grosor de recubrimiento de la composición mixta orgánica-inorgánica puede controlarse para corresponder al grosor de la película de aislamiento descrito anteriormente. El secado se realiza por evaporación del disolvente usado para preparar la composición mixta orgánica-inorgánica, y puede realizarse a de 70 °C a 120 °C durante de 5 minutos a 2 horas.

La preparación de la composición mixta orgánica-inorgánica es similar a la preparación de la capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica/inorgánica del separador SRS, y puede referirse al contenido de la misma.

La laminación en el procedimiento (c) se refiere a un procedimiento de en primer lugar desprender la película mixta orgánica-inorgánica de la película desprendible y laminarla independientemente sobre el electrodo. En ese momento, la laminación es posible mediante métodos tales como doblado, adhesión y similares.

La transferencia en el procedimiento (c) se refiere a un procedimiento de transferir directamente sólo la película mixta orgánica-inorgánica al electrodo desde la película desprendible sobre la que se forma la película mixta orgánica-inorgánica. La transferencia puede realizarse mediante laminación o mediante calor. Puede realizarse laminando el material laminado y el electrodo de modo que la película mixta orgánica-inorgánica esté orientada hacia el electrodo, y luego laminar o aplicar calor para transferir la película mixta orgánica-inorgánica desde el material laminado al electrodo.

El procedimiento (d) es igual que el método de fabricación general de un conjunto de electrodos conocido en la técnica.

Según otra realización de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el conjunto de electrodos y un electrolito.

Como electrolito, se usa generalmente una disolución de electrolito no acuoso que contiene sal de litio, y esta disolución de electrolito no acuoso incluye una disolución de electrolito no acuoso y una sal de litio. Como disolución de electrolito no acuoso, pueden usarse los siguientes: un disolvente orgánico no acuoso, un electrolito sólido

orgánico, un electrolito sólido inorgánico, etc., pero no se limita a los mismos.

Como disolvente orgánico no acuoso, pueden usarse los siguientes disolventes orgánicos apróticos: por ejemplo, N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxifurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster del ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo, propionato de etilo, etc., pero no se limitan a los mismos.

Como electrolito sólido orgánico, pueden usarse los siguientes: por ejemplo, derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímero de éster de fosfato, lisina de poliagitación, sulfuro de poliéster, poli(alcohol vinílico), poli(fluoruro de vinilideno), un polímero que incluye un grupo disociable iónico, etc.

Como electrolito sólido inorgánico, pueden usarse los siguientes: por ejemplo, nitruros, haluros, sulfatos, etc. de Li tal como Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, etc.

Como sal de litio, pueden usarse los siguientes como material que puede disolverse bien en el electrolito no acuoso: por ejemplo, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborano de litio, carbonato de litio alifático inferior, tetrafenilborato de litio, imiduro de litio, etc.

Además, pueden añadirse los siguientes en la disolución de electrolito no acuoso con el propósito de mejorar las características de carga y descarga, resistencia a la llama, etc.: por ejemplo, puede incluirse adicionalmente en la misma piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glirina, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzoceno, azufre, tinte de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, etc. En algunos casos, un disolvente que contiene halógeno tal como tetracloruro de carbono, trifluoroetileno, etc. para proporcionar incombustibilidad, puede incluirse adicionalmente en la misma gas dióxido de carbono para mejorar las características de conservación a alta temperaturas, y también pueden incluirse FEC (carbonato de fluoroetileno), PRS (propenosultona), etc.

Tal como se describió anteriormente, la batería secundaria de litio según la presente divulgación puede ser una batería de iones de litio, una batería de polímero de litio, una batería de metal de litio, o una batería sin litio.

En ese momento, es particularmente probable que la batería de metal de litio y la batería sin litio tengan una formación de dendritas de litio y, por tanto, son adecuadas para la presente divulgación, y más adecuadas cuando incluyen el electrodo según la presente divulgación.

Tal batería secundaria de litio puede usarse como una fuente de alimentación de dispositivos. Los dispositivos pueden ser, por ejemplo, ordenadores portátiles, ultraportátiles, tabletas, teléfonos móviles, MP3, dispositivos electrónicos portátiles, herramientas eléctricas, vehículos eléctricos (VE), vehículos híbridos eléctricos (VHE), vehículos híbridos eléctricos enchufables (VHEE), bicicletas eléctricas, escúteres eléctricos, carritos de golf eléctricos o sistemas de almacenamiento de energía eléctrica, pero no se limitan a los mismos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva en despiece ordenado de un electrodo, un separador y un contraelectrodo según una realización de la presente divulgación.

Descripción detallada de las realizaciones

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, tales ejemplos se proporcionan sólo para una mejor comprensión de la presente invención y, por tanto, el alcance de la presente invención no se limita a los mismos.

<Ejemplo de preparación 1> (capa orgánica)

Se añadió copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE) en acetona en una cantidad de aproximadamente el 5 % en peso, luego se disolvió a una temperatura de 50 °C durante aproximadamente 12 horas para preparar una disolución de polímero.

<Ejemplo de preparación 2> (capa mixta orgánica-inorgánica para recubrimiento)

Se añadió polvo de BaTiO_3 en la disolución de polímero del ejemplo de preparación 1 anterior para alcanzar

BaTiO₃/PVdF-CTFE = 90/10 (razón en % en peso), y luego se trituro el polvo de BaTiO₃ resultante y se pulverizó mediante un método de molino de bolas durante 12 horas o más para preparar una composición mixta orgánica-inorgánica. El diámetro de partícula del BaTiO₃ puede controlarse dependiendo del tamaño (tamaño de partícula) de las perlas usadas en el método de molino de bolas y el tiempo aplicado para el método de molino de bolas. En este ejemplo de preparación, se pulverizó tal polvo de BaTiO₃ a aproximadamente 400 nm para preparar la composición mixta orgánica-inorgánica.

<Ejemplo de preparación 3> (Película mixta orgánica-inorgánica para película de aislamiento)

Se recubrió la composición mixta orgánica-inorgánica preparada en el ejemplo de preparación 2 sobre una película desprendible de PET en un grosor de 10 µm, y se secó para preparar un material laminado en el que se forma una película mixta orgánica-inorgánica sobre una película desprendible.

<Ejemplo de preparación 4> (Preparación del separador SRS)

Se añadió un polímero de copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE) en acetona en una cantidad de aproximadamente el 5 % en peso, luego se disolvió a una temperatura de 50 °C durante aproximadamente 12 horas para preparar una disolución de polímero. Se añadió polvo de BaTiO₃ en tal disolución de polímero para alcanzar BaTiO₃/PVdF-CTFE = 90/10 (razón en % en peso), y luego se trituro el polvo de BaTiO₃ resultante y se pulverizó mediante un método de molino de bolas durante 12 horas o más para preparar una suspensión. El diámetro de partícula de la suspensión preparada tal como se indicó anteriormente puede controlarse dependiendo del tamaño (tamaño de partícula) de las perlas usadas en el método de molino de bolas y el tiempo aplicado para el método de molino de bolas. En este ejemplo 1, se pulverizó tal polvo de BaTiO₃ a aproximadamente 400 nm para preparar la suspensión. Se recubrió la suspensión preparada tal como se indicó anteriormente sobre un separador de polietileno con un grosor de aproximadamente 18 µm (porosidad del 45 %) usando un método de recubrimiento por inmersión, y se ajustó el grosor de recubrimiento a aproximadamente 3,5 µm. Se secó el separador resultante a 60 °C para formar una capa activa. Como resultado de medir la porosidad con un porosímetro, el tamaño y la porosidad de los poros en la capa activa recubierta sobre el separador de polietileno fueron de 0,5 µm y el 58 %, respectivamente.

<Ejemplo 1>

Se añadió una mezcla de electrodo positivo que tiene una composición del 95 % en peso de un material activo de electrodo positivo (LiNi_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}O₂), el 2,5 % en peso de Super-P (material conductor) y el 2,5 % en peso de PVDF (aglutinante) en un disolvente, es decir, NMP (N-metil-2-pirrolidona) para preparar una suspensión de electrodo positivo, que luego se recubrió (100 µm) sobre un colector de corriente de aluminio, y luego se soldó una lengüeta de aluminio sobre una porción no recubierta del colector de corriente para preparar un electrodo positivo.

Se preparó una suspensión de electrodo negativo añadiendo una mezcla de electrodo negativo del 85 % en peso de un material activo de electrodo negativo (grafito artificial: MCMB), el 10 % en peso de Super-P (material conductor), y el 5 % en peso de PVDF (aglutinante) en NMP (disolvente). Luego, se recubrió la suspensión (100 µm) sobre un colector de corriente de cobre, y luego se soldó una lengüeta de cobre sobre una porción no recubierta del colector de corriente para preparar un electrodo negativo.

Se preparó el electrodo positivo de modo que una porción que excluye la lengüeta tenía un tamaño de 3,0 × 4,5 cm. Se preparó el electrodo negativo de modo que una porción que excluye la lengüeta tenía un tamaño de 3,1 × 4,6 cm. Se formó una película de aislamiento transfiriendo la película mixta orgánica-inorgánica a una porción que excluye la lengüeta del electrodo negativo usando el material laminado del ejemplo de preparación 3.

Se llevó a cabo la transferencia laminando el material laminado de modo que la película mixta orgánica-inorgánica está orientada hacia la porción que excluye la lengüeta del electrodo negativo, y luego realizar la laminación con un tren de laminación.

Se interpuso el separador SRS obtenido del ejemplo de preparación 4 entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para preparar un conjunto de electrodos (bicelda), después de lo cual se insertó el conjunto de electrodos en una carcasa de tipo bolsa y se conectó al mismo un conector de electrodo. Luego, se infundió en el mismo una disolución de dimetil éter (DME) en la que se disolvió 4 M de LiPF₆ como electrolito, y luego se selló para ensamblar una batería secundaria de litio.

<Ejemplo 2>

Se ensambló una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se formó la película de aislamiento transfiriendo la película mixta orgánica-inorgánica a una porción que excluye la lengüeta del electrodo positivo en lugar del electrodo negativo usando el material laminado del ejemplo de preparación 3.

<Ejemplo 3>

5 Se ensambló una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se formó la película de aislamiento transfiriendo la película mixta orgánica-inorgánica a una porción que incluye la lengüeta del electrodo negativo usando el material laminado del ejemplo de preparación 3.

<Ejemplo 4>

10 Se ensambló una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se formó la película de aislamiento transfiriendo la película mixta orgánica-inorgánica a una porción que incluye la lengüeta del electrodo positivo en lugar del electrodo negativo usando el material laminado del ejemplo de preparación 3.

<Ejemplo comparativo 1>

15 Se ensambló una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se formó la película de aislamiento sobre el electrodo negativo y el electrodo positivo.

<Ejemplo comparativo 2>

20 Se ensambló una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se formó la película de aislamiento recubriendo la composición mixta orgánica-inorgánica del ejemplo de preparación 2 sobre una porción que excluye la lengüeta del electrodo positivo en un grosor de 10 μm y secándola a 60 °C sin usar el material laminado del ejemplo de preparación 3.

<Ejemplo comparativo 3>

25 Se ensambló una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se formó la película de aislamiento recubriendo la disolución de polímero del ejemplo de preparación 1 sobre una porción que excluye la lengüeta del electrodo positivo en un grosor de 10 μm y secándola a 60 °C sin usar el material laminado del ejemplo de preparación 3.

<Ejemplo comparativo 4>

35 Se ensambló una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se formó la película de aislamiento sobre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y se unió sólo una cinta de aislamiento (material de PET, 3M, grosor: 30 μm) sobre la porción de lengüeta del electrodo positivo.

<Ejemplo experimental 1>

40 Para identificar la seguridad de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 4, se identificaron la cantidad de gas generado en 200 ciclos y un fenómeno de caída de tensión que se produce tras la aparición del cortocircuito mientras que se realizó una evaluación de vida útil a alta temperatura (45 °C).

45 Se realizó la evaluación de vida útil repitiendo la carga y descarga a 1,0 C hasta 500 ciclos en una sección 2,5 - 4,35 V.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

50 [Tabla 1]

	Cantidad de gas generado (ul)	Tasa de aparición de cortocircuito antes de 500 ciclos (aparición de cortocircuito/el número de evaluación)
Ejemplo 1	520	0/30
Ejemplo 2	510	1/30
Ejemplo 3	530	0/30
Ejemplo 4	527	0/30
Ejemplo comparativo 1	950	3/30
Ejemplo comparativo 2	530	1/20

Ejemplo comparativo 3	590	1/20
Ejemplo comparativo 4	980	2/20

Haciendo referencia a la tabla 1, se confirmó en el caso de formar la película de aislamiento según la presente divulgación que la cantidad de gas generado se redujo reduciendo la descomposición por oxidación/reducción del electrolito, y también se redujo el cortocircuito interno provocado por dendritas de litio.

Sin embargo, cuando no se formó la película de aislamiento sobre la porción de lengüeta del electrodo positivo debido a la diferencia en el área del electrodo positivo y el electrodo negativo (ejemplo 2), una parte de la lengüeta de electrodo positivo podría estar orientada hacia el electrodo negativo, de modo que podría producirse el cortocircuito. Por tanto, es más preferible formar la película de aislamiento hasta la porción de lengüeta.

Por otro lado, se confirmó en el ejemplo comparativo 1 en el que no se formó la película de aislamiento o en el ejemplo comparativo 4 en el que se unió sólo la cinta de aislamiento sobre la lengüeta se generó una gran cantidad de gas y no pudo impedirse de manera eficaz el cortocircuito interno. Los ejemplos comparativos 2 y 3 parecían ser eficaces para suprimir los cortocircuitos y reducir la cantidad de gas generado, pero era inferior a la estructura según la presente divulgación, y existe el problema de una disminución en el rendimiento de la batería secundaria tal como de muestra en los siguientes experimentos.

<Ejemplo comparativo 5>

Se ensambló una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se formó una capa de aislamiento recubriendo la composición mixta orgánica-inorgánica del ejemplo de preparación 2 sobre una porción que excluye la lengüeta del electrodo positivo en un grosor de 10 μm y secándola a 60 °C, y luego se formó una película de aislamiento recubriendo la disolución de polímero del ejemplo de preparación 1 en un grosor de 10 μm y secándola a 60 °C.

<Ejemplo experimental 2>

Se cargaron y descargaron las baterías secundarias de litio preparadas en el ejemplo 2 y los ejemplos comparativos 2, 3, 4, y 5 a 0,1C tres veces en una sección de 2,5 V ~ 4,5 V, y luego se cargó a 0,1C y se descargó a 2C tres veces para obtener la capacidad de descarga promedio a 2C/capacidad de descarga promedio a 0,1C en %. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Retención de capacidad (%)
Ejemplo 2	93
Ejemplo comparativo 2	65
Ejemplo comparativo 3	55
Ejemplo comparativo 4	78
Ejemplo comparativo 5	70

Haciendo referencia a la tabla 2, cuando se usa la película de aislamiento según la presente divulgación, no hubo casi disminución en la capacidad. Sin embargo, cuando se formó una capa de aislamiento en forma de recubrimiento en lugar de la película de aislamiento (ejemplos comparativos 2 y 3), y cuando se une sólo la cinta de aislamiento sobre la lengüeta de electrodo positivo (ejemplo comparativo 4), se redujo la capacidad. Además, incluso cuando se usaron juntas la capa de aislamiento orgánica-inorgánica y la capa orgánica, se aumentó la resistencia, reduciendo de ese modo la retención de capacidad.

<Ejemplo experimental 3>

Para confirmar la mejora de seguridad, se sometieron las baterías secundarias de litio preparadas en el ejemplo 3 y los ejemplos comparativos 1 y 3 a una prueba de caja caliente mientras que se aumenta la temperatura de las baterías a una velocidad de 5 °C/min desde 130 °C durante 1 hora. Los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Temperatura de explosión (°C)
Ejemplo 3	197
Ejemplo comparativo 1	178
Ejemplo comparativo 3	180

Haciendo referencia a la tabla 3, cuando se forma la película de aislamiento según la presente divulgación, pudo soportar una temperatura mayor que el caso en el que no se formó la película de aislamiento (ejemplo comparativo 1), el caso en el que se formó una capa de aislamiento de polímero (ejemplo comparativo 3), y el caso en el que se usó una capa orgánica (ejemplo comparativo 3), presentando de ese modo una excelente seguridad.

<Ejemplo 5>

Se preparó un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó nanotubo de carbono (CNT) como material conductor en la producción del electrodo positivo.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1.

Se preparó el electrodo positivo de modo que una porción que excluye la lengüeta tenía un tamaño de 3,0 × 4,5 cm. Se preparó el electrodo negativo de modo que una porción que excluye la lengüeta tenía un tamaño de 3,1 × 4,6 cm. Se formó una película de aislamiento transfiriendo la película mixta orgánica-inorgánica a una porción que incluye la lengüeta del electrodo positivo usando el material laminado del ejemplo de preparación 3.

Se llevó a cabo la transferencia laminando el material laminado de modo que la película mixta orgánica-inorgánica está orientada hacia la porción que excluye la lengüeta del electrodo negativo, y luego se realizó la laminación con un tren de laminación.

Se interpuso el separador SRS obtenido del ejemplo de preparación 4 entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para preparar un conjunto de electrodos (bicelda), después de lo cual se insertó el conjunto de electrodos en una carcasa de tipo bolsa y se conectó al mismo un conector de electrodo. Luego, se infundió en el mismo una disolución de dimetil éter (DME) disolución en la que se disolvió 4 M de LiPF₆ como electrolito, y luego se selló para ensamblar una batería secundaria de litio.

<Ejemplo de preparación 5>

Se añadió polvo de AlN (nitruro de aluminio) a la disolución de polímero del ejemplo de preparación 1 para alcanzar AlN/PVdF-CTFE = 90/10 (% en peso ratio), y luego se trituró el polvo de AlN resultante y se pulverizó mediante un método de molino de bolas durante 12 horas o más para preparar una composición mixta orgánica-inorgánica. El diámetro de partícula del AlN puede controlarse dependiendo del tamaño (tamaño de partícula) de las perlas usadas en el método de molino de bolas y el tiempo aplicado para el método de molino de bolas. En este ejemplo de preparación, se pulverizó tal polvo de AlN a aproximadamente 400 nm para preparar la composición mixta orgánica-inorgánica. Se recubrió la composición mixta orgánica-inorgánica así preparada sobre una película desprendible de PET y se secó para preparar un material laminado en el que se forma una película mixta orgánica-inorgánica sobre una película desprendible.

<Ejemplo 6>

Se ensambló una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto porque se prepararon el electrodo positivo y el electrodo negativo como en el ejemplo 5, pero se formó la película de aislamiento transfiriendo la película mixta orgánica-inorgánica a una porción que incluye la lengüeta del electrodo positivo usando el material laminado del ejemplo de preparación 5.

<Ejemplo comparativo 6>

Se ensambló una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto porque se prepararon el electrodo positivo y el electrodo negativo como en el ejemplo 5, pero no se formó la película de aislamiento sobre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

<Ejemplo experimental 4>

Para confirmar la mejora de seguridad, se sometieron las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 4 a 6 y los ejemplos comparativos 1 y 6 a una prueba de penetración de clavo a 6 m/min con un clavo de 25 mm de diámetro, y los resultados se muestran en la tabla 4 a continuación. El caso en el que no se produjo la ignición

cuando penetró el clavo se identificó como “pasa”, y el caso en el que se produjo la ignición se identificó como “no pasa”.

[Tabla 4]

5

	El número de “pasa”/el número de evaluación
Ejemplo 4	5/5
Ejemplo 5	3/5
Ejemplo 6	5/5
Ejemplo comparativo 1	3/5
Ejemplo comparativo 6	0/5

Haciendo referencia a la tabla 4, en el caso de no incluir CNT como material conductor (ejemplo 4), la seguridad contra penetración de clavo era excelente incluso con una película de aislamiento usando cualquier partícula inorgánica. Sin embargo, en el caso de incluir CNT como material conductor (ejemplos 5 y 6), la seguridad contra penetración de clavo pudo garantizarse sólo cuando las partículas inorgánicas térmicamente conductoras se usaron como partículas inorgánicas, de lo contrario, la seguridad se reducía algo.

10

Por otro lado, cuando no se formó la película de aislamiento, se redujo la seguridad, en cualquier caso. En particular, cuando se usó CNT como material conductor, se confirmó que se redujo extremadamente la seguridad.

15

Aplicabilidad industrial

Tal como se describió anteriormente, el conjunto de electrodos según la presente divulgación puede impedir un cortocircuito entre electrodos provocado por un cortocircuito interno/externo, aplastamiento local, y similares incluyendo una película de aislamiento sobre toda la superficie de uno o ambos lados.

20

Además, como el conjunto de electrodos según la presente divulgación incluye una película mixta orgánica-inorgánica sobre la superficie del electrodo, puede funcionar como SEI artificial para inhibir las reacciones secundarias de electrolito que pueden estar provocadas por el contacto entre los materiales de electrodo y el electrolito. Por tanto, puede mejorarse la seguridad de la batería inhibiendo la generación de gas y pueden moverse los iones de litio, impidiendo de ese modo una reducción en la capacidad y las características de salida.

25

Además, puesto que la presente divulgación forma una película de aislamiento independientemente sobre la superficie del electrodo, no en forma de recubrimiento, es posible impedir una disminución en el rendimiento de la batería, lo que puede producirse cuando los materiales de recubrimiento se incorporan en los poros de la superficie del electrodo.

30

Además, la película de aislamiento incluida en el conjunto de electrodos según la presente divulgación incluye un material inorgánico particular, y este material inorgánico tiene un efecto endotérmico, retrasando de ese modo la fuga térmica.

35

REIVINDICACIONES

1. Conjunto de electrodos para una batería secundaria de litio que comprende un electrodo (100), un separador (110) y un contraelectrodo (120), en el que se forma una película (130) de aislamiento eléctrico sobre toda la superficie (101) de uno o ambos lados del electrodo (100), y la película (130) de aislamiento eléctrico es una película mixta orgánica-inorgánica que contiene partículas inorgánicas y un polímero aglutinante, en el que el electrodo (100) tiene una estructura en la que una mezcla de electrodo que contiene un material activo de electrodo, un material conductor, y un aglutinante se forma sobre al menos un lado de un colector de corriente de electrodo, y comprende nanotubo de carbono como material conductor, y la película (130) de aislamiento eléctrico comprende la partícula inorgánica térmicamente conductora como partícula inorgánica, y en el que la partícula inorgánica térmicamente conductora es al menos una seleccionada del grupo que consiste en nitruro de aluminio, nitruro de boro, alúmina, carburo de silicio, y óxido de berilio.
2. Conjunto de electrodos según la reivindicación 1, en el que el electrodo comprende una lengüeta que se extiende desde un colector de corriente, y la película de aislamiento eléctrico se forma además sobre la lengüeta.
3. Conjunto de electrodos según la reivindicación 1, en el que el polímero aglutinante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poliimida, poli(óxido de etileno), acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, carboximetilcelulosa y poli(alcohol vinílico).
4. Conjunto de electrodos según la reivindicación 1, en el que el contenido de la partícula inorgánica es del 1 al 99 % en peso por el 100 % en peso de una mezcla de las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante.
5. Conjunto de electrodos según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la película de aislamiento eléctrico tiene un grosor de 0,1 μm a 50 μm .
6. Conjunto de electrodos según la reivindicación 1, en el que se forma la película de aislamiento eléctrico sobre toda la superficie de electrodo en una dirección que está orientada hacia el contraelectrodo.
7. Conjunto de electrodos según la reivindicación 1, en el que se forma una película de aislamiento eléctrico sobre toda la superficie del contraelectrodo en una dirección que está orientada hacia el electrodo, y la película de aislamiento eléctrico es una película mixta orgánica-inorgánica que contiene partículas inorgánicas y un polímero aglutinante.
8. Conjunto de electrodos según la reivindicación 1, en el que el electrodo es un electrodo positivo y el contraelectrodo es un electrodo negativo.
9. Conjunto de electrodos según la reivindicación 1, en el que el electrodo es un electrodo negativo y el contraelectrodo es un electrodo positivo.
10. Conjunto de electrodos según la reivindicación 1, en el que el separador es un separador SRS que tiene una estructura en la que una capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica/inorgánica se recubre sobre un sustrato de un separador a base de poliolefina.
11. Método de fabricación del conjunto de electrodos según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
 - (a) fabricar un electrodo y un contraelectrodo;
 - (b) preparar un material laminado en el que una película mixta orgánica-inorgánica se lamina sobre una película desprendible recubriendo una composición mixta orgánica-inorgánica que contiene partículas inorgánicas y un polímero aglutinante sobre una película desprendible, seguido de secado;
 - (c) laminar la película mixta orgánica-inorgánica después de retirar la película desprendible del material laminado sobre toda la superficie del electrodo en una dirección que está orientada hacia el contraelectrodo, o directamente transferir la película mixta orgánica-inorgánica del material laminado sobre toda la superficie en una dirección que está orientada hacia el contraelectrodo para formar una película de aislamiento eléctrico sobre el electrodo; y
 - (d) fabricar un conjunto de electrodos interponiendo un separador SRS entre el electrodo sobre el que se forma la película de aislamiento eléctrico y el contraelectrodo, en el que el separador SRS tiene una

estructura en la que una capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica/inorgánica se recubre sobre un sustrato de un separador a base de poliolefina.

- 5 12. Batería secundaria de litio que comprende el conjunto de electrodos según la reivindicación 1 y un electrolito.

【FIG. 1】

