

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 946 684**

51 Int. Cl.:

H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2020 PCT/KR2020/000527**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2020 WO20145753**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2020 E 20738747 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2023 EP 3764436**

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

30 Prioridad:

11.01.2019 KR 20190003695

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

24.07.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YOUN, SUK IL;
SON, BYOUNGKUK;
CHOI, JUNGHUN y
JANG, MINCHUL**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 946 684 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

5 Campo técnico

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad basándose en la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0003695, presentada el 11 de enero de 2019.

10 Un aspecto de la presente divulgación se refiere a un electrodo de litio que puede mejorar las características de rendimiento y vida útil de una batería secundaria de litio, y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

Antecedentes de la técnica

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

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

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

35 Por tanto, para resolver estos problemas, se han realizado diversos intentos de fabricar electrodos usando metal de litio.

40 La patente coreana n.º 1738769 forma una película de polímero sobre la superficie de un electrodo de metal de litio, en la que la membrana de polímero incluye al menos uno de un copolímero de un polímero hidrófobo y un polímero conductor de iones y una mezcla de un polímero hidrófobo y un polímero conductor de iones, de modo que la capa de metal de litio puede protegerse de manera eficaz de la humedad. Sin embargo, si el electrodo de metal de litio se ensambla como un componente de la batería, existe el problema de que la película de polímero formada sobre la superficie del electrodo de metal de litio actúa como una resistencia, degradando de ese modo la vida útil y el rendimiento de la batería.

50 Por tanto, existe una necesidad continua del desarrollo de una tecnología para el desarrollo de una capa protectora que pueda proteger el metal de litio de la humedad o el aire externo en un electrodo de metal de litio y tampoco reduzca el rendimiento y la vida útil de la batería.

Documentos de la técnica anterior**Documentos de patente**

55 Patente coreana n.º 1738769

Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2017-0017125

60 Divulgación**Problema técnico**

65 Como resultado de diversos estudios para resolver los problemas anteriores, los inventores de la presente invención han fabricado un electrodo de litio que comprende una capa de metal de litio y una capa de polímero acrílico mediante un procedimiento de transferencia usando una película desprendible acrílica que comprende la capa de polímero

acrílico. Los inventores de la presente invención han confirmado que la capa de polímero acrílico funciona como capa desprendible en el procedimiento de transferencia cuando se fabrica un electrodo de litio, funciona como capa protectora para el metal de litio en el electrodo de litio fabricado, y se disuelve en una disolución de electrolito y, por tanto, no actúa como resistencia cuando se hace funcionar la batería a la que se aplica el electrodo de litio.

5 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un electrodo de litio que comprende una capa protectora para el metal de litio y una capa de polímero acrílico que funciona como capa desprendible para el procedimiento de transferencia, y un método de fabricación del mismo.

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

Solución técnica

15 Para lograr los objetos anteriores, la presente invención proporciona un electrodo de litio que comprende una capa de metal de litio; y una capa de polímero acrílico formada sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio, en el que la capa de polímero acrílico comprende un polímero acrílico y un agente de desprendimiento ácido, y en el que el agente de desprendimiento ácido es un ácido graso.

20 La capa de polímero acrílico puede comprender un polímero acrílico en una cantidad del 99,9% en peso al 99,99% en peso y un agente de desprendimiento ácido en una cantidad del 0,01% en peso al 0,1% en peso.

El polímero acrílico puede comprender al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo que consiste en una unidad de repetición a base de acrilato y una unidad de repetición a base de metacrilato.

25 El polímero acrílico puede comprender además al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo que consiste en una unidad de repetición a base de vinilo aromático; una unidad de repetición a base de imida; una unidad de repetición a base de cianuro de vinilo; y una unidad de repetición heterocíclica de 3 a 6 miembros sustituida con al menos un grupo carbonilo.

30 El agente de desprendimiento ácido puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido esteárico, ácido palmítico y ácido oleico.

35 La presente invención también proporciona un método para fabricar un electrodo de litio que comprende las etapas de (S1) formar una capa de metal de litio sobre una película desprendible acrílica, en el que la película desprendible acrílica comprende una capa de sustrato y una capa de polímero acrílico formada sobre al menos una superficie de la capa de sustrato; (S2) transferir la capa de metal de litio formada sobre la película desprendible acrílica a un colector de corriente; y (S3) retirar la capa de sustrato presente en la película desprendible acrílica, en el que la capa de polímero acrílico comprende un polímero acrílico y un agente de desprendimiento ácido, y en el que el agente de desprendimiento ácido es un ácido graso.

40 La capa de sustrato puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno) (PET), poliiimida (PI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), triacetato de celulosa (TAC), polipropileno (PP), polietileno (PE) y policarbonato (PC).

45 En la etapa (S1), la capa de metal de litio puede formarse depositando litio sobre la película desprendible acrílica.

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

50 La batería secundaria de litio puede comprender un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y una disolución de electrolito.

La disolución de electrolito puede ser una disolución de electrolito a base de carbonato.

55 Efectos ventajosos

Según un aspecto de la presente divulgación, una capa de polímero acrílico se forma sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio en el electrodo de litio, y la capa de polímero acrílico funciona como capa protectora para el metal de litio.

60 Además, la capa de polímero acrílico puede funcionar como capa desprendible cuando se retira el sustrato comprendido en la película desprendible acrílica después del procedimiento de transferencia en el método de fabricación del electrodo de litio.

65 Además, la capa de polímero acrílico se disuelve en la disolución de electrolito comprendida en la batería secundaria de litio y, por tanto, no actúa como resistencia durante el funcionamiento de la batería. En el caso en el que la disolución

de electrolito es una disolución de electrolito a base de carbonato, el polímero acrílico se disuelve fácilmente, lo que puede ser más ventajoso para mejorar las características de rendimiento y vida útil de la batería.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) medido para las celdas de tipo moneda preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente.

Mejor modo

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

Los términos y expresiones usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a términos habituales o de diccionario, y deben interpretarse en un sentido y concepto que cumplen con la idea técnica de la presente invención, basándose en el principio de que el inventor puede definir de manera apropiada el concepto de un término para describir su invención de la mejor manera posible.

Electrodo de litio

La presente invención se refiere a un electrodo de litio que comprende una capa de metal de litio; y una capa de polímero acrílico formada sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio, en el que la capa de polímero acrílico comprende un polímero acrílico y un agente de desprendimiento ácido, y en el que el agente de desprendimiento ácido es un ácido graso. Específicamente, el electrodo de litio puede comprender un colector de corriente; una capa de metal de litio formada sobre al menos una superficie del colector de corriente; y una capa de polímero acrílico formada sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio.

En la presente invención, la capa de polímero acrílico funciona como capa protectora que protege la capa de metal de litio de la humedad o el aire externo. Además, la capa de polímero acrílico puede servir como capa desprendible cuando se retira el sustrato contenido en la película desprendible acrílica usada en el método de fabricación del electrodo de litio tal como se describe a continuación.

La capa de polímero acrílico comprende un polímero acrílico y un agente de desprendimiento ácido, y puede comprender del 99,9 al 99,99% en peso del polímero acrílico y del 0,01 al 0,1% en peso del agente de desprendimiento ácido.

Además, en la presente invención, el polímero acrílico contenido en la capa de polímero acrílico puede ser un polímero que comprende al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo que consiste en una unidad de repetición a base de acrilato y una unidad de repetición a base de metacrilato.

En este caso, la unidad de repetición a base de metacrilato puede ser una unidad de repetición de metacrilato que tiene un anillo aromático, y la unidad de repetición de metacrilato que tiene un anillo aromático puede ser, por ejemplo, unidades de repetición derivadas de metacrilato que incluye un anillo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y, específicamente, puede ser metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo, o similares.

Además, el polímero acrílico puede comprender además al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo que consiste en una unidad de repetición a base de vinilo aromático; una unidad de repetición a base de imida; una unidad de repetición a base de cianuro de vinilo; y una unidad de repetición heterocíclica de 3 a 6 miembros sustituida con al menos un grupo carbonilo, para mejorar la resistencia al calor.

La unidad de repetición a base de vinilo aromático puede ser un residuo de un compuesto aromático que contiene un grupo vinilo. El compuesto aromático que contiene el grupo vinilo se refiere a un compuesto que contiene un grupo aromático o un grupo funcional en el interior del compuesto y que tiene al menos un grupo vinilo introducido.

Ejemplos específicos de la unidad de repetición a base de imida pueden ser unidades de repetición derivadas de maleimida y, por ejemplo, pueden ser una unidad de repetición derivada de maleimida sustituida con un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o maleimida sustituida con un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y, específicamente, pueden ser una unidad de repetición derivada de ciclohexilmaleimida, fenilmaleimida y similares. El contenido de la unidad de repetición a base de imida puede ser de aproximadamente 1 a 30 partes en peso, de manera preferible de aproximadamente 5 a 20 partes en peso, y de manera más preferible de aproximadamente 8 a 15 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de copolímero.

Además, la unidad de repetición a base de cianuro de vinilo puede ser, por ejemplo, unidades de repetición derivadas de acrilonitrilo.

Además, un ejemplo específico de la unidad de repetición heterocíclica de 3 a 6 miembros sustituida con al menos un

grupo carbonilo puede ser una unidad de anillo de lactona.

Por ejemplo, el polímero acrílico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de metilo-acrilato de etilo), y poli(metacrilato de metilo-ácido metacrílico) y, preferiblemente, el polímero acrílico puede ser poli(metacrilato de metilo).

El contenido del polímero acrílico contenido en la capa de polímero acrílico puede ser del 99,9 al 99,99% en peso, preferiblemente del 99,92 al 99,98% en peso, y más preferiblemente del 99,94 al 99,96% en peso. Si el contenido es menor que el intervalo anterior, puede reducirse la función protectora para el metal de litio. Si el contenido es mayor que el intervalo anterior, puede disminuirse relativamente el contenido del agente de desprendimiento ácido y, por tanto, puede deteriorarse la función como capa desprendible en el procedimiento de fabricación.

Además, en la presente invención, el agente de desprendimiento ácido contenido en la capa de polímero acrílico significa un agente de desprendimiento a base de ácido. El agente de desprendimiento ácido es un ácido graso.

Específicamente, el agente de desprendimiento ácido puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido esteárico, ácido palmítico y ácido oleico.

El contenido del agente de desprendimiento ácido contenido en la capa de polímero acrílico puede ser del 0,01 al 0,1% en peso, preferiblemente del 0,03 al 0,09% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 0,08% en peso. Si el contenido es menor que el intervalo anterior, la función de desprendimiento puede degradarse cuando el sustrato incluido en la película desprendible acrílica se retira después del procedimiento de transferencia en el método para fabricar el electrodo de litio tal como se describe a continuación. Si el contenido es mayor que el intervalo anterior, puede disminuirse relativamente el contenido del polímero acrílico y, por tanto, puede deteriorarse la función como capa protectora para el metal de litio.

Además, en la presente invención, el grosor de la capa de polímero acrílico puede ser de 0,05 a 3 μm , preferiblemente de 0,08 a 2 μm , más preferiblemente de 0,1 a 1 μm . Si el grosor de la capa de polímero acrílico es menor que el intervalo anterior, se deteriora la función de protección de la capa de metal de litio de la humedad o el aire externo, de modo que puede dañarse la capa de metal de litio o no puede impedirse el crecimiento de la dendrita de litio. Si el grosor de la capa de polímero acrílico es mayor que el intervalo anterior, el electrodo puede engrosarse, lo que puede ser desventajoso para la comercialización.

Tal como se describió anteriormente, la capa de polímero acrílico comprendida en el electrodo de litio según la presente invención puede servir como capa desprendible, cuando se retira el sustrato incluido en la película desprendible acrílica usada en el método de fabricación del electrodo de litio, junto con una función como capa protectora para el metal de litio.

Además, la capa de polímero acrílico se compone sólo de C, H y O y, por tanto, tiene una excelente estabilidad porque no reacciona con el metal de litio.

Además, en el caso de la capa protectora para el metal de litio comprendido en el electrodo de litio convencional, existía el problema de que la capa protectora actúa como resistencia durante el funcionamiento de la batería. Sin embargo, la capa de polímero acrílico se disuelve en la disolución de electrolito durante el funcionamiento de la batería y, por tanto, no puede actuar como resistencia. En particular, cuando se usa una disolución de electrolito a base de carbonato, puede disolverse fácilmente la capa de polímero acrílico.

En la presente invención, la capa de metal de litio puede formarse sobre una superficie del colector de corriente. En este momento, la capa de polímero acrílico puede formarse sobre toda la superficie de la capa de metal de litio, excepto por la superficie donde la capa de metal de litio entra en contacto con el colector de corriente.

Además, si el colector de corriente es un colector de corriente poroso, la capa de metal de litio puede incorporarse en los poros en el colector de corriente poroso. En este momento, la capa de polímero acrílico puede proporcionarse sobre toda la superficie del colector de corriente poroso excepto por un terminal conectado al colector de corriente poroso y que se extiende hacia el exterior.

La capa de metal de litio puede tener un grosor de 1 μm a 25 μm , preferiblemente de 1 μm a 20 μm , y más preferiblemente de 5 μm a 15 μm . El grosor de la capa de metal de litio puede variar dependiendo del uso. Si sólo se usa metal de litio como material de electrodo, por ejemplo, un material de electrodo negativo, el grosor de la capa de metal de litio es suficiente si está en el nivel de 20 μm a 25 μm . Si el metal de litio se usa como material para compensar la irreversibilidad producida en el electrodo negativo del material de óxido de silicio, el grosor de la capa de metal de litio puede ser de aproximadamente 5 μm a 15 μm . Si el grosor de la capa de metal de litio es menor que el intervalo anterior, pueden reducirse las características de rendimiento y vida útil de la batería. Si el grosor de la capa de metal de litio es mayor que el intervalo anterior, puede engrosarse el grosor del electrodo de litio que va a fabricarse, lo que puede ser desventajoso para la comercialización.

En la presente invención, el colector de corriente puede seleccionarse del grupo que consiste en cobre, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado y acero inoxidable.

5 Además, si el colector de corriente es un colector de corriente poroso que comprende poros, la capa de metal de litio puede incorporarse en los poros en el colector de corriente poroso. En este momento, la capa de polímero acrílico puede proporcionarse sobre toda la superficie del colector de corriente poroso excepto por un terminal conectado al colector de corriente poroso y que se extiende hacia el exterior. Además, si los poros están contenidos en el interior del colector de corriente poroso, puede asegurarse suficiente rendimiento de la batería y puede obtenerse un efecto
10 inhibidor sobre la formación de dendrita de litio.

El método para llenar metal de litio en los poros del colector de corriente poroso no está particularmente limitado y puede variar. Por ejemplo, puede llenarse metal de litio en los poros mediante un método de galvanoplastia, un método de fusión o una técnica de fabricación de película delgada, o las partículas de litio pueden llenarse de manera uniforme en los poros del colector de corriente mediante un método de recubrimiento de pasta.
15

Método de fabricación de electrodo de litio

La presente invención se refiere a un método para fabricar un electrodo de litio que comprende las etapas de (S1) formar una capa de metal de litio sobre una película desprendible acrílica, en el que la película desprendible acrílica comprende una capa de sustrato y una capa de polímero acrílico formada sobre al menos una superficie de la capa de sustrato; (S2) transferir la capa de metal de litio formada sobre la película desprendible acrílica a un colector de corriente; y (S3) retirar el sustrato incluido en la película desprendible acrílica, en el que la capa de polímero acrílico comprende un polímero acrílico y un agente de desprendimiento ácido, y en el que el agente de desprendimiento ácido es un ácido graso.
20
25

Etapa (S1)

En la etapa (S1), puede formarse una capa de metal de litio sobre una película desprendible acrílica.
30

En la presente invención, la película desprendible acrílica comprende una capa de sustrato y una capa de polímero acrílico formada sobre al menos una superficie de la capa de sustrato.

El sustrato puede ser aquel que tenga una característica capaz de resistir las condiciones del procedimiento tales como alta temperatura en la etapa de deposición de metal de litio e impedir un problema de despegado inverso en el que la capa de metal de litio se transfiera sobre el sustrato en lugar del colector de corriente durante el procedimiento de enrollado para transferir la capa de metal de litio depositada en el colector de corriente.
35

Por ejemplo, el sustrato puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno) (PET), poliimida (PI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), triacetato de celulosa (TAC), polipropileno (PP), polietileno (PE) y policarbonato (PC).
40

Además, el grosor del sustrato puede ser de 20 a 50 μm , preferiblemente de 25 a 45 μm , más preferiblemente de 30 a 40 μm . Si el grosor del sustrato es menor que el intervalo interior, puede resultar difícil resistir las condiciones tales como alta temperatura en el procedimiento para formar la capa de metal de litio sobre la película desprendible acrílica, por ejemplo, el procedimiento tal como deposición. Si el grosor del sustrato es mayor que el intervalo interior, puede reducirse la capacidad de desprendimiento.
45

Además, la capa de polímero acrílico puede minimizar la formación de una capa de óxido superficial (capa nativa) protegiendo el metal de litio de un entorno externo tal como la humedad o el aire externo en una serie de procedimientos de fabricación de un electrodo de litio.
50

La composición y las propiedades físicas de la capa de polímero acrílico son las mismas que las descritas anteriormente.
55

Etapa (S2)

En la etapa (S2), la capa de metal de litio formada sobre la película desprendible acrílica puede transferirse al colector de corriente.
60

El tipo y las características físicas del colector de corriente pueden usar el mismo colector de corriente tal como se describió anteriormente.

Etapa (S3)

En la etapa S3, puede retirarse el sustrato comprendido en la película desprendible acrílica.
65

5 Tal como se describió anteriormente, la película desprendible acrílica comprende el sustrato y la capa acrílica de recubrimiento formada sobre al menos una superficie del sustrato, y después de la etapa (S2), el colector de corriente, la capa de metal de litio, la capa acrílica de recubrimiento y el sustrato están presentes en un estado apilado de manera secuencial.

10 Por consiguiente, puesto que la capa acrílica de recubrimiento funciona como capa desprendible, puede separarse el sustrato, fabricando de ese modo un electrodo de litio en el que se apilan de manera secuencial el colector de corriente, la capa de metal de litio y la capa acrílica de recubrimiento.

Batería secundaria de litio

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

20 En la batería secundaria de litio, el electrodo de litio puede estar comprendido como electrodo negativo, y la batería secundaria de litio puede comprender una disolución de electrolito proporcionada entre el electrodo negativo y el electrodo positivo.

25 En particular, puesto que el electrodo de litio contiene la capa de polímero acrílico que funciona como capa protectora para el metal de litio, puede ser deseable la aplicación a una batería secundaria de litio usando una disolución de electrolito a base de carbonato de modo que la capa de polímero acrílico no actúa como resistencia durante el funcionamiento de la batería.

30 Si el electrodo de litio que incluye la capa de polímero acrílico se aplica a la batería secundaria de litio usando la disolución de electrolito a base de carbonato, la capa de polímero acrílico se disuelve fácilmente en la disolución de electrolito a base de carbonato y no actúa como resistencia.

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

40 Las disoluciones de electrolito pueden ser disoluciones de electrolito impregnadas con el electrodo negativo y el electrodo positivo.

45 La batería secundaria de litio puede comprender además un separador dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo. El separador ubicado entre el electrodo negativo y el electrodo positivo puede ser cualquier separador sin restricción siempre que aisle los electrodos positivo y negativo entre sí, y permita el transporte de iones entre los electrodos positivo y negativo. Por ejemplo, el separador puede ser una membrana porosa no conductora o una membrana porosa aislante. Más específicamente, pueden mostrarse a modo de ejemplo materiales textiles no tejidos poliméricos tales como un material textil no tejido de material de polipropileno o un material textil no tejido de material de poli(sulfuro de fenileno); o películas porosas de resinas a base de olefinas tales como polietileno y polipropileno, y también es posible usar dos o más tipos de estos juntos.

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

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

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

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

La concentración de la sal electrolítica en la disolución de electrolito puede ser de 0,1 M o más y 3 M o menos. En

este caso, pueden expresarse de manera eficaz las características de carga/descarga de la batería secundaria de litio.

La disolución de electrolito puede ser una membrana de disolución de electrolito sólida o una membrana de disolución de electrolito polimérica.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

45 A continuación en el presente documento, para facilitar el entendimiento de la presente invención, se presentan ejemplos preferidos, pero los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la presente invención únicamente.

Ejemplo 1

50 Se depositó litio sobre una superficie de una película desprendible acrílica (un producto de I-One Film Co., Ltd.) que tenía una longitud de 20 m mediante evaporación térmica para formar una capa de metal de litio que tenía un grosor de 20 μm . En este momento, el equipo de deposición es el equipo EWK-030 de la empresa ULVAC, y se realizó el procedimiento de deposición mientras la velocidad de la línea se ajustó a 0,1 m/min, la temperatura de la parte de la fuente de litio se ajustó a 500°C, y la temperatura del rodillo principal se ajustó a -25°C. La película desprendible acrílica (un producto de I-One Film Co., Ltd.) tiene una estructura en la que se forma una capa de polímero acrílico sobre un sustrato de PET.

55 Después de transferir la capa de metal de litio a una lámina de Cu (un producto de la empresa UACJ, 20 μm , calidad C100), se retiró el sustrato comprendido en la película desprendible acrílica para preparar un electrodo de litio.

60 Se troqueló el electrodo de litio para dar una forma circular de tamaños 14 ϕ (tamaño de electrodo positivo para una celda de tipo moneda 2032) y 15 ϕ (tamaño de electrodo negativo para una celda de tipo moneda 2032), respectivamente, y se prepararon celdas con simetría de Li/Li con una disolución de electrolito a base de carbonato ($\text{EC}+\text{EMC}(\text{EC}:\text{EMC}=3:7(\text{v/v})) + \text{LiPF}_6$ 1M) como una celda de tipo moneda 2032. En este momento, EC es carbonato de etileno y EMC es carbonato de etilmetilo.

Ejemplo comparativo 1

Se depositó litio sobre una superficie de una lámina de Cu (un producto de la empresa UACJ, 20 μm , calidad C100) mediante evaporación térmica para formar una capa de metal de litio que tiene un grosor de 20 μm y, se preparó así un electrodo de litio.

5 Además, se preparó una celda de tipo moneda usando el electrodo de litio de la misma manera que en el ejemplo 1.

Ejemplo experimental 1

10 Se midió la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de las celdas de tipo moneda preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente, en un potencióstato (un producto de la empresa Bio Logic, VMP-3000) ajustado a una frecuencia de 10 mHz a 1 MHz.

15 La figura 1 es un gráfico de EIS medido para las celdas de tipo moneda preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente.

20 Haciendo referencia a la figura 1, el ejemplo 1 que usa el electrodo de litio que comprende la capa protectora para el metal de litio y la capa de polímero acrílico que funciona como capa desprendible en el procedimiento de fabricación del electrodo de litio y el ejemplo comparativo 1 que no comprende una capa protectora para el metal de litio mostraron una pequeña diferencia en la resistencia.

A partir de esto, puede observarse que la capa de polímero acrílico, que funciona como capa protectora para el metal de litio en el electrodo de litio del ejemplo 1, no actúa como resistencia durante el funcionamiento de la batería.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo de litio que comprende:
 - 5 una capa de metal de litio; y
 - una capa de polímero acrílico formada sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio,
 - 10 en el que la capa de polímero acrílico comprende un polímero acrílico y un agente de desprendimiento ácido, y
 - en el que el agente de desprendimiento ácido es un ácido graso.
2. Electrodo de litio según la reivindicación 1, en el que la capa de polímero acrílico comprende un polímero acrílico en una cantidad del 99,9% en peso al 99,99% en peso y un agente de desprendimiento ácido en una cantidad del 0,01% en peso al 0,1% en peso.
3. Electrodo de litio según la reivindicación 1, en el que el polímero acrílico comprende al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo que consiste en una unidad de repetición a base de acrilato y una unidad de repetición a base de metacrilato.
4. Electrodo de litio según la reivindicación 3, en el que el polímero acrílico comprende además al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo que consiste en una unidad de repetición a base de vinilo aromático; una unidad de repetición a base de imida; una unidad de repetición a base de cianuro de vinilo; y una unidad de repetición heterocíclica de 3 a 6 miembros sustituida con al menos un grupo carbonilo.
5. Electrodo de litio según la reivindicación 1, en el que el agente de desprendimiento ácido comprende al menos uno seleccionado de ácido esteárico, ácido palmítico y ácido oleico.
6. Método para fabricar un electrodo de litio que comprende las etapas de:
 - (S1) formar una capa de metal de litio sobre una película desprendible acrílica,
 - 35 en el que la película desprendible acrílica comprende una capa de sustrato y una capa de polímero acrílico formada sobre al menos una superficie de la capa de sustrato;
 - (S2) transferir la capa de metal de litio formada sobre la película desprendible acrílica a un colector de corriente; y
 - 40 (S3) retirar la capa de sustrato presente en la película desprendible acrílica,
 - en el que la capa de polímero acrílico comprende un polímero acrílico y un agente de desprendimiento ácido, y
 - 45 en el que el agente de desprendimiento ácido es un ácido graso.
7. Método para fabricar un electrodo de litio según la reivindicación 6, en el que la capa de sustrato comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno) (PET), poliimida (PI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), triacetato de celulosa (TAC), polipropileno (PP), polietileno (PE) y policarbonato (PC).
8. Método para fabricar un electrodo de litio según la reivindicación 6, en el que en la etapa (S1), la capa de metal de litio se forma depositando litio sobre la película desprendible acrílica.
9. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
10. Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en la que la batería secundaria de litio comprende:
 - 60 un electrodo positivo;
 - un electrodo negativo;
 - un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y
 - 65 una disolución de electrolito.

11. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 10, en la que la disolución de electrolito es una disolución de electrolito a base de carbonato.

【 Figura 1 】

