

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 010**

51 Int. Cl.:

H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2020** **PCT/KR2020/012042**
87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2021** **WO21049832**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2020** **E 20863123 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2023** **EP 3910705**

54 Título: **Método de fabricación de una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido y una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido fabricadas usando el mismo**

30 Prioridad:

10.09.2019 KR 20190112262

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JUNG, HYE RI;
HAN, HYE EUN y
HAH, HOE JIN

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 965 010 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

Método de fabricación de una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido y una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido fabricadas usando el mismo

[Sector de la técnica]

La presente invención se refiere a un método de fabricación de una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido. Más particularmente, la presente invención se refiere a un método de fabricación de una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido que incluye mezclar un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido entre sí en estado seco, mezclar la mezcla con un electrolito sólido adicional en estado húmedo, y añadir un agente conductor y realizar la mezcla en estado húmedo en el momento de fabricación de la mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido.

[Estado de la técnica]

Una batería secundaria de iones de litio, que tiene alta densidad de energía, una baja tasa de autodescarga y una larga vida útil, es adecuada para una batería de alta capacidad. La batería secundaria de iones de litio tiene un problema de baja seguridad con respecto al sobrecalentamiento. Por lo tanto, se han realizado constantemente investigaciones para resolver este problema.

Se ha sugerido una batería totalmente de estado sólido como solución para resolver el problema de seguridad de la batería secundaria de iones de litio. La batería totalmente de estado sólido tiene una capa de electrolito que incluye un electrolito sólido, a diferencia de las baterías convencionales que usan un electrolito líquido. El electrolito sólido de la batería totalmente en estado sólido puede tener una capa de electrodo positivo que incluye un electrolito sólido y una capa de electrodo negativo que incluye un electrolito sólido formado en superficies opuestas del mismo. Cada electrodo de la batería totalmente de estado sólido puede estar unido a un colector de corriente.

Dado que la batería totalmente de estado sólido usa un electrolito sólido en lugar de un electrolito líquido, no hay evaporación de líquido debido al cambio de temperatura o no hay fugas de líquido debido al impacto externo. Como resultado, la batería totalmente de estado sólido tiene la ventaja de que está a salvo de explosiones e incendios. Dado que la batería totalmente de estado sólido no requiere piezas configuradas para evitar fugas de líquido y explosiones, se reduce el peso y el volumen de la batería totalmente de estado sólido, en comparación con la batería de iones de litio.

Basándose en la materia prima del electrolito sólido, la batería totalmente de estado sólido se clasifica como batería totalmente de estado sólido basada en óxido, una batería totalmente de estado sólido basada en polímero o una batería totalmente de estado sólido basada en sulfuro. La batería totalmente de estado sólido basada en sulfuro ha atraído considerable atención, dado que la batería totalmente de estado sólido basada en sulfuro tiene conductividad de iones de litio (10^{-2} S/cm) mayor que las conductividades de iones de litio de otras baterías y estabilidad a alta temperatura.

Un método de fabricación de un electrodo positivo y un electrodo negativo de la batería totalmente de estado sólido es similar a un método de fabricación de un electrodo positivo y un electrodo negativo de una batería de iones de litio convencional. Específicamente, un material activo, un agente conductor y un aglutinante formado en forma de partículas sólidas se mezclan con un disolvente en una proporción predeterminada para fabricar una suspensión de mezcla que tiene baja fluidez. Posteriormente, la suspensión se reviste sobre un colector de corriente metálico como una película delgada y, a continuación, se seca y se prensa. La batería totalmente de estado sólido se diferencia de la batería de iones de litio en que un electrolito sólido se mezcla además en la etapa de fabricación de la suspensión.

La formación de la interfaz entre el electrolito sólido y el material activo es más difícil que la formación de la interfaz entre el electrolito líquido y el material activo. Dado que un aglutinante de una capa de material activo perturba la formación de la interfaz entre el material activo y el electrolito sólido, la resistencia eléctrica aumenta considerablemente. Como resultado, la salida de la batería de estado sólido puede reducirse. Incluso en el caso de que se use como electrolito sólido un material que presente una alta conductividad iónica, el electrolito sólido cristalizado debe pulverizarse en partículas microscópicas para mezclar la suspensión con el electrolito sólido. Además, dado que el electrolito sólido se mezcla con un disolvente en el momento de formar la suspensión, se produce un problema de disminución de la conductividad debido a una restricción física, en lugar de propiedades inherentes del material. Como resultado, la conductividad de iones de litio (10^{-5} S/cm) de una batería que usa un electrolito sólido es aún menor que la conductividad de iones de litio (10^{-2} S/cm) de una batería que usa un electrolito líquido.

Se estima que la baja conductividad iónica de la batería totalmente de estado sólido se debe a la no formación de un punto triple en el electrodo (véase la Figura 1). La Figura 1 muestra el estado en el que se forma un punto triple en un electrodo de una batería totalmente de estado sólido. Un punto en el que se forma un material activo de electrodo 10, un agente conductor 30 y un electrolito sólido que incluye iones de litio 20 comúnmente contiguos. Este punto se llama punto triple 40. El punto triple 40 es un punto en el que ocurre la reacción electroquímica en el electrodo. En el caso

en el que se forme un mayor número de puntos triples en el electrodo, la reacción electroquímica ocurre cada vez más.

En el caso en que se mezclen simultáneamente entre sí un material activo del electrodo, un electrolito sólido, un agente conductor y un aglutinante para fabricar una suspensión, se genera un material activo aislado por el agente conductor (un material activo muerto), o se genera un electrolito sólido aislado por el material activo (un electrolito sólido muerto). En el caso en el que se genere el electrolito sólido muerto, el material activo y el electrolito sólido se desperdician innecesariamente. Además, las rutas de movimiento de los iones de litio están bloqueadas, por lo que ocurre un problema adicional de baja densidad de energía.

En la Figura 2 se muestran las rutas de movimiento de los iones de litio en una batería totalmente de estado sólido convencional. Un electrodo de la Figura 2 se fabrica usando un método de mezclar simultáneamente un material activo de electrodo 110, electrolitos sólidos 120 y 121, y un agente conductor 130. El electrolito sólido 121 ubicado en la porción central del electrodo está aislado por el material activo y, por lo tanto, el electrolito sólido no se usa como ruta de suministro (indicada por una línea de puntos) de iones de litio. El electrolito sólido 121 aislado sin formar un punto triple se convierte en electrolito sólido innecesario. Por lo tanto, es preferible reducir el electrolito sólido muerto y aumentar el contenido del electrolito sólido que participa en la reacción electroquímica real.

Un método para introducir y presionar secuencialmente componentes en polvo que constituyen una batería en un molde cilíndrico para unir un colector de corriente a un electrodo positivo y un electrodo negativo es conocido como un método de fabricación de la batería totalmente de estado sólido. En el método anterior, el electrodo positivo (capa) no se deposita de manera uniforme sobre una capa de electrolito. En el método anterior, no se logra una distribución uniforme de la corriente en el electrodo positivo y ocurre una desviación en la densidad de corriente, por lo que el rendimiento de la batería puede verse deteriorado.

En el método de fabricación de la batería totalmente de estado sólido, no únicamente puede ponerse en duda la deposición no uniforme del electrodo positivo, sino también la distribución no uniforme de una composición en el electrodo positivo. La distribución no uniforme de la composición del electrodo positivo provoca un sobrecalentamiento local del electrodo, degradación del material activo y crecimiento dendrítico del litio metálico. Como resultado, se acelera una disminución en la vida útil de carga y descarga de la batería.

En el momento de fabricación de la batería totalmente de estado sólido, por lo tanto, una interfaz de contacto entre el material activo, el electrolito sólido y el agente conductor deben aumentarse para garantizar la ruta de conducción de iones óptima. Además, la distribución uniforme de una mezcla de electrodos en el colector de corriente y la distribución uniforme y equitativa de materiales en la mezcla de electrodos son problemas importantes que han de resolverse.

El documento de patente 1 divulga un electrodo positivo para baterías secundarias de litio totalmente de estado sólido fabricadas a través de un proceso de pulverización usando una máquina de tipo húmedo antes o en el momento de mezclar sulfuro de litio con un agente conductor y un electrolito. El documento de patente 1 también divulga un método para mezclar el sulfuro de litio después de secarlo con un agente conductor mediante un proceso de pulverización usando una máquina de tipo seco. Esto se proporciona para reducir el diámetro de partícula del sulfuro de litio para aumentar por lo tanto el área de contacto entre el sulfuro de litio y el agente conductor o el electrolito.

En el documento de patente 1, El sulfuro de litio se pulveriza usando una máquina de tipo húmedo antes de mezclarlo en seco. Como resultado, la superficie de contacto entre el material activo de electrodo y el electrolito sólido no está formada de manera uniforme, por lo que se puede reducir la eficiencia y la densidad de energía de la batería.

El documento de patente 2 divulga un método de fabricación de un electrodo positivo para baterías de litio totalmente de estado sólido que incluye una etapa de distribución de manera uniforme de un electrolito sólido en los poros de un agente conductor mesoporoso para fabricar un nanocompuesto de agente conductor-electrolito sólido y revestir las superficies de partículas de compuesto de litio con el nanocompuesto de agente conductor-electrolito sólido y una etapa de conexión de las partículas de compuesto de litio revestidas entre sí usando un aglutinante.

En el documento de patente 2, el electrolito sólido se distribuye de manera uniforme en los poros del agente conductor mesoporoso para garantizar las rutas de movimiento ion-electrón, y el compuesto de litio se usa como material activo para mantener una estructura estable incluso en el momento del hinchamiento. Haciendo referencia a la Figura 2 en el documento de patente 2, el material activo está rodeado por un compuesto del agente conductor mesoporoso y el electrolito sólido, por lo que se asegura un número suficiente de rutas de movimiento ion-electrón. En el caso en el que los poros se formen de manera no uniforme en el agente conductor mesoporoso, sin embargo, el electrolito puede estar distribuido de manera no uniforme y, por lo tanto, el rendimiento de la batería puede verse deteriorado.

El documento de patente 3 divulga un método de mezcla de un material activo de electrodo positivo que tiene una absorción de aceite apropiada y un electrolito sólido que tiene un tamaño de partícula promedio apropiado entre sí en una condición sin disolvente y moldear la mezcla usando presión para asegurar el contacto entre el material activo de electrodo positivo y el electrolito sólido, para inhibir el agrietamiento en una capa de material activo de electrodo positivo debido a la expansión y contracción del material activo de electrodo positivo en el momento de la carga y

descarga, y para obtener una tasa de retención de capacidad excelente.

En el documento de patente 3, se usa el método de moldeo por presión, por lo que es difícil depositar de manera uniforme la capa de material activo de electrodo positivo. Como resultado, no se logra una distribución uniforme de la corriente en un electrodo positivo y ocurre una desviación en la densidad de corriente, por lo que se deteriora el rendimiento de una batería.

Como se ha descrito anteriormente, se han realizado diversos intentos, tales como la adición de un material adicional en el momento de la fabricación del electrodo y cambiar el método de fabricación, para aumentar la capacidad de la batería totalmente de estado sólido y resolver los problemas inherentes de la batería totalmente de estado sólido. Sin embargo, aún no se ha sugerido una solución económica que pueda mejorar el rendimiento de una batería.

- Documentos de la técnica anterior -

Publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2013-222501 (2013.10.28 "Documento de patente 1")

Publicación de patente registrada coreana n.º 1673724 (2016.11.01 "Documento de patente 2")

Publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2014-143133 (2014.08.07 "Documento de patente 3")

[Objeto de la invención]

[Problema técnico]

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores, y un objeto de la presente invención es proporcionar un método de fabricación novedoso que pueda aumentar la interfaz de contacto entre un electrolito sólido, un material activo de electrodo positivo y un agente conductor y distribuir de manera uniforme los materiales respectivos para aumentar la capacidad de una batería totalmente de estado sólido.

[Solución técnica]

Para lograr el objeto anterior, la presente invención proporciona un método de fabricación de una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido, incluyendo el método a) mezclar un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido entre sí en estado seco, b)

añadir un electrolito sólido adicional a la mezcla de la etapa a) y realizar el mezclado en estado húmedo, y c) añadir un agente conductor a la mezcla de la etapa b) y realizar la mezcla en estado húmedo.

El electrolito sólido de la etapa b) puede ser una solución en la que un electrolito sólido y un aglutinante se dispersan con antelación (una solución de predispersión de electrolito sólido), y el agente conductor de la etapa c) puede ser una solución en la que un agente conductor y un aglutinante se dispersan con antelación (una solución de predispersión de agente conductor).

El método puede incluir además b1) añadir un aglutinante y realizar la mezcla en estado húmedo, la etapa b1) se realiza entre la etapa b) y la etapa c).

Las partículas de electrolito sólido de la etapa a) y de la etapa b) pueden ser idénticas entre sí.

Como alternativa, las partículas de electrolito sólido de la etapa a) y de la etapa b) pueden no ser idénticas entre sí. Las partículas de electrolito sólido pueden no ser idénticas entre sí en términos de uno o todos los ingredientes químicos, tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula.

La cantidad de electrolito sólido mezclado en la etapa a) puede ser menor que la cantidad de electrolito sólido con el que se reviste toda la superficie más exterior del material activo de electrodo positivo como una monocapa.

Además, la cantidad de electrolito sólido mezclado en la etapa a) puede ser del 10 al 60 % en peso de una cantidad total de electrolito sólido usado en el momento de fabricación de la mezcla de electrodos positivos, y la cantidad de electrolito sólido mezclado en la etapa b) puede ser del 40 al 90 % en peso de la cantidad total del electrolito sólido usado en el momento de la fabricación de la mezcla de electrodos positivos.

El material activo de electrodo positivo puede incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un material de estructura en capas, un material de estructura de espinela y un material de estructura de olivino o una mezcla de los mismos.

El electrolito sólido puede incluir un electrolito sólido basado en sulfuro. El electrolito sólido basado en sulfuro puede incluir cualquiera de un electrolito sólido basado en sulfuro cristalino y un electrolito sólido basado en sulfuro amorfo o

una mezcla de los mismos.

El agente conductor puede incluir uno cualquiera de grafito, un material basado en carbono, polvo metálico, fibra metálica, filamento conductor con forma de aguja o con forma de rama, un óxido metálico conductor y un polímero conductor, o una mezcla de los mismos.

La proporción en peso de todo el material activo de electrodo positivo : todo el electrolito sólido : todo el agente conductor : el aglutinante usado en el electrodo positivo para baterías totalmente de estado sólido puede ser de 50 a 80 : 10 a 30 : 1 a 10 : 1 a 10.

Además, la presente invención proporciona una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido fabricadas por el método de fabricación de mezcla de electrodos positivos mencionado anteriormente.

Además, la presente invención proporciona un método de fabricación de un electrodo positivo para baterías totalmente de estado sólido, el método incluye (S1) preparar la mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido fabricadas usando el método de fabricación de la mezcla de electrodos positivos mencionado anteriormente y (S2) revestir y secar un colector de corriente con la mezcla de electrodos positivos de la etapa (S1). Además, la presente invención proporciona un electrodo positivo para baterías totalmente de estado sólido fabricadas usando el método de fabricación de electrodos positivos.

Además, la presente invención proporciona una batería totalmente de estado sólido que incluye el electrodo positivo para baterías totalmente de estado sólido.

En la presente invención, se pueden seleccionar y combinar una o más construcciones que no entren en conflicto entre sí entre las construcciones anteriores.

[Descripción de las figuras]

La Figura 1 es una vista esquemática que ilustra el estado en el que se forma un punto triple en un electrodo de una batería totalmente de estado sólido.

La Figura 2 es una vista esquemática que ilustra las rutas de los iones de litio en un electrodo de una batería totalmente de estado sólido convencional.

La Figura 3 es una vista esquemática de una estructura molecular en el caso en el que un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido se mezclan entre sí en masa en estado húmedo.

La Figura 4 es una vista esquemática de una estructura molecular de una mezcla de electrodos obtenida mezclando un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido entre sí en masa en estado húmedo y mezclando la mezcla con un agente conductor.

La Figura 5 es una vista esquemática de una estructura molecular en el caso en el que un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido se mezclan entre sí en parte en estado seco de acuerdo con un método de fabricación de la presente invención.

La Figura 6 es una vista esquemática de una estructura molecular en el caso en que un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido se mezclan entre sí en parte en estado seco y un electrolito sólido adicional, formado como una solución de predispersión, se añade al mismo en estado húmedo de acuerdo con el método de fabricación de la presente invención.

La Figura 7 es una vista esquemática de una estructura molecular en el caso en que un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido se mezclan entre sí en parte en estado seco, un electrolito sólido adicional, formado como una solución de predispersión, se añade al mismo en estado húmedo y un agente conductor se mezcla con el mismo en forma de una solución de predispersión de acuerdo con el método de fabricación de la presente invención.

La Figura 8 es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una mezcla de electrodos positivos final obtenida mezclando un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido entre sí en estado seco, mezclando la mezcla con un electrolito sólido adicional en estado seco, y mezclando la mezcla con un agente conductor.

La Figura 9 es una fotografía de microscopio electrónico de barrido de una mezcla de electrodos positivos fabricada de acuerdo con un método de fabricación de la presente invención.

La Figura 10 es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una mezcla de electrodos positivos final obtenida mezclando un material activo de electrodo positivo y una solución de predispersión de electrolito sólido entre sí en estado húmedo, mezclando la mezcla con una solución de predispersión de electrolito sólido adicional en estado húmedo, y mezclando la mezcla con un agente conductor en estado húmedo.

La Figura 11 es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de moléculas en el caso en el que un material activo de electrodo positivo y una solución de predispersión de electrolito sólido se mezclan entre sí en estado húmedo.

5

[Descripción detallada de la invención]

Ahora, las realizaciones preferidas de la presente invención se describirán en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, de modo que las realizaciones preferidas de la presente invención pueden implementarse fácilmente por un experto en la materia en la técnica a la que pertenece la presente invención. Al describir en detalle el principio de operación de las realizaciones preferidas de la presente invención, sin embargo, se omitirá una descripción detallada de las funciones y configuraciones conocidas incorporadas en el presente documento cuando las mismas puedan oscurecer el objeto de la presente invención.

Además, se usarán los mismos números de referencia a través de todos los dibujos para referirse a partes que realizan funciones u operaciones similares. En el caso en que se diga que una parte está conectada a otra parte en la memoria descriptiva, no únicamente una parte puede estar conectada directamente a la otra parte, sino, también, una parte puede estar conectada indirectamente a la otra parte a través de una parte adicional. Además, que un cierto elemento esté incluido no significa que otros elementos estén excluidos, sino que significa que tales elementos pueden incluirse además a menos que se indique lo contrario.

"Resistencia eléctrica" mencionada a través de toda esta memoria descriptiva debe entenderse como "resistencia superficial" a menos que se mencione particularmente lo contrario.

Un "material activo de electrodo positivo" mencionado a través de toda esta memoria descriptiva significa un compuesto que realmente participa en la reacción del electrodo positivo, y una "mezcla de electrodos positivos" significa una composición que incluye un material activo de electrodo positivo, un agente conductor y un electrolito sólido usados para fabricar un electrodo positivo.

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle a continuación.

La presente invención se refiere a un método de fabricación de una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido, que incluye a) mezclar un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido entre sí en estado seco, b) añadir un electrolito sólido adicional a la mezcla de la etapa a) y realizar el mezclado en estado húmedo, y c) añadir un agente conductor a la mezcla de la etapa b) y realizar la mezcla en estado húmedo.

El estado seco es un estado en el que no se añade disolvente. La temperatura en estado seco puede ser de 20 a 40 °C. En este momento, el punto de rocío puede ser de -70 a -50 °C. Siempre que las propiedades del material activo, el electrolito sólido y el agente conductor no cambien, se prefiere una temperatura superior y una humedad inferior. El contenido de humedad de cada partícula en estado seco no está restringido. Se prefiere que cada partícula se seque a 120 °C durante 6 horas.

El estado húmedo es un estado en el que se añade disolvente. Se prefiere que el disolvente sea un líquido a la temperatura de procesamiento y sea inerte con respecto a un electrolito basado en sulfuro. Específicamente, un disolvente basado en hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano normal, octano, ciclopentano o ciclohexano; disolvente basado en hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno; un disolvente basado en aldehídos, tal como el furfural; un disolvente basado en cetonas, tal como acetona, metiletilcetona, ciclopentanona o ciclohexanona; un disolvente basado en éster, tal como acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de metilo, propionato de butilo, acetato de éter monoetilico de etilenglicol, acetato de monometiléter de propilenglicol, o acetato de 3-metoxibutilo, diacetato de etilenglicol; un disolvente basado en éter, tal como tetrahidrofurano, dioxano o etilenglicoldimetiléter; un disolvente basado en alcohol, tal como metanol, etanol, alcohol propílico normal, alcohol isopropílico, alcohol butílico, alcohol octílico, ciclohexanol, alcohol alílico, alcohol de bencilo, cresol o alcohol furfurílico; un disolvente basado en poliol, tal como glicerol, etilenglicol o dietilenglicol; un disolvente basado en éter de alcohol, tal como éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol o éter monobutílico de dietilenglicol; un disolvente polar aprótico, tales como N-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido o dimetilformamida; o se puede usar como disolvente una mezcla de agua y uno o más de los mismos. Entre ellos, se puede usar un disolvente no polar que no reaccione con un electrolito sólido basado en sulfuro y al mismo tiempo tenga una alta fuerza de dispersión. Específicamente, pueden usarse hidrocarburos aromáticos. Más específicamente, puede usarse tolueno.

La cantidad de disolvente que se usa puede ser de 10 a 100 partes en peso, preferentemente de 50 a 80 partes en peso, basándose en, por ejemplo, 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo.

En la presente invención, la mezcla de compuestos no está particularmente restringida y se puede usar un método bien conocido. Por ejemplo, los compuestos se pueden mezclar entre sí a través de una reacción mecanoquímica. Además, se puede usar un agitador, mezclador, molino planetario de bolas o mezclador de mortero convencional en

el momento de realizar el mezclado. En el caso en el que se use el molino planetario de bolas, la mezcla se puede realizar de 50 a 500 rpm durante 0,1 a 10 horas a 1 a 100 kWh/kg con respecto a 1 kg de material activo del electrodo positivo.

- 5 Como electrolito sólido de la etapa b) se puede usar una solución en la que se dispersan con antelación un electrolito sólido y un aglutinante (una solución de predispersión de electrolito sólido).

Se puede usar un disolvente usado en una batería secundaria de litio como disolvente incluido en la solución de predispersión de electrolito sólido. Se prefiere que este disolvente sea fácil de secar y pueda disolver bien un
10 aglutinante, pero pueda mantener un electrolito sólido en un estado disperso sin disolver el electrolito sólido. En este caso, es importante que el disolvente no reaccione con el electrolito sólido. En consecuencia, se puede usar un disolvente no polar que pueda mantener la dispersión de un electrolito sólido basado en sulfuro. Este disolvente puede ser idéntico o diferente al disolvente usado en la condición húmeda. Se prefiere usar un disolvente idéntico al disolvente en la condición húmeda. Como alternativa, el electrolito sólido se puede fundir para usarlo como disolvente sin usar
15 un disolvente separado.

Se prefiere que el contenido del disolvente en la solución de predispersión de electrolito sólido sea de 800 a 1000 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito sólido. En el caso en el que el contenido del disolvente sea menor que 800 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito sólido, el contenido sólido es difícil
20 de dispersar apropiadamente, lo que no es deseable. En el caso en el que el contenido del disolvente sea mayor que 1000 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito sólido, el disolvente se usa en una cantidad excesiva, lo que es antieconómico y también no es deseable. Sin embargo, el contenido del disolvente puede cambiar dependiendo del tipo de electrolito sólido.

25 Para aumentar la fuerza de dispersión del electrolito sólido, se puede incluir además un dispersante en la solución de predispersión de electrolito sólido, según sea necesario. Puede usarse cualquier dispersante siempre que el dispersante pueda dispersarse apropiadamente en el disolvente. En el caso de que se use un electrolito sólido basado en sulfuro, sin embargo, se prefiere que se use un dispersante inorgánico, ya que un dispersante orgánico puede deteriorar el rendimiento de la batería. El dispersante inorgánico incluye al menos uno seleccionado del grupo que
30 consiste en amina terciaria, éter, tiol, éster que tiene un grupo funcional que tiene un número de carbonos de 3 o más unido a un átomo de carbono de un enlace éster y un grupo funcional que tiene un número de carbonos de 4 o más unido a un átomo de oxígeno de un enlace éster, y éster que tiene un anillo de benceno unido a un átomo de carbono de un enlace éster. Además, se puede usar un compuesto de pequeño peso molecular como ejemplo del mismo. Se prefiere que el número de carbonos del compuesto de éter sea 10 o menos. Sin embargo, la presente invención no
35 está limitada a lo mismo.

El dispersante puede incluirse de manera que represente de 10 a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito sólido. En el caso en el que el dispersante se añada en una cantidad muy pequeña, la fuerza de dispersión puede ser baja. En el caso en el que el dispersante se añada en gran cantidad, el efecto de aumento de la
40 fuerza de dispersión no es significativo y las propiedades de la batería pueden verse afectadas. Sin embargo, estos pueden variar dependiendo del tipo de dispersante.

En el momento de la fabricación de la solución de predispersión de electrolito sólido, se puede usar un mezclador de pasta, un agitador, un homogeneizador, un agitador de pintura, un homogeneizador ultrasónico, un molino de perlas,
45 un molino de rodillos, un molino de vértice, un molino de bolas vibratorio o un aparato de dispersión que usa una combinación de los mismos. Más preferentemente, se usa el molino de perlas o el molino de bolas vibratorio. En el caso en el que se use el molino de perlas, se pueden usar perlas de circonio como medio de dispersión. En el caso en el que se use un aparato de dispersión de tipo agitador rotatorio, se prefiere que se realice la agitación en un estado en el que las rpm estén fijadas a altas.

50 Se prefiere que un material que puede interconectar eléctricamente el material activo, el agente conductor y el electrolito sólido mientras están bien disueltos en el disolvente de la solución de predispersión de electrolito sólido se use como aglutinante usado en el momento de fabricación de la solución de predispersión de electrolito sólido. El tipo del aglutinante no está restringido. En el caso de que se use un electrolito sólido basado en sulfuro, sin embargo, se
55 prefiere que se use un aglutinante que pueda fundirse en un disolvente no polar y al mismo tiempo sea inerte con respecto al electrolito sólido basado en sulfuro. Por ejemplo, el aglutinante puede ser un compuesto seleccionado del grupo que consiste en caucho de nitrilo butadieno, poliamida-imida (PAI), poliimida (PI), poliamida (PA), ácido políamido, óxido de polietileno (PEO), poliestireno (PS), poli(etileno-co-propileneco-5-metilen-2-norborneno) (PEP-MNB), fluoruro de polivinilideno (PVDF), poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP), caucho de poliestireno nitrilo-butadieno (PS-NBR), caucho de poli(metacrilato)nitrilo-butadieno (PMMA-NBR), y una mezcla de los mismos.

Se prefiere que el contenido del aglutinante sea de 25 a 250 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito sólido. La razón de esto es que el rendimiento de la batería se deteriora en el caso en que el contenido del
65 aglutinante sea demasiado alto y que el aglutinante tiene dificultades para mostrar fuerza de aglutinación en el caso en que el contenido del aglutinante sea demasiado bajo.

A la solución de predispersión de electrolito sólido se le puede añadir además un aditivo usado en el momento de la fabricación del electrodo y un tensioactivo para aumentar la dispersabilidad y la viscosidad.

- 5 En el momento de la fabricación de la solución de predispersión de electrolito sólido, el aglutinante, el electrolito sólido y el disolvente se pueden mezclar entre sí. Como alternativa, se puede mezclar con el aglutinante una solución que tiene un electrolito sólido dispersado en un disolvente.

- 10 Además, el agente conductor de la etapa c) puede incluir una solución en la que se dispersan con antelación un agente conductor y un aglutinante (una solución de predispersión de agente conductor).

- 15 Se puede usar un disolvente usado en una batería secundaria de litio como disolvente incluido en la solución de predispersión de agente conductor. Se prefiere que este disolvente sea fácil de secar y pueda disolver bien un aglutinante, pero pueda mantener un agente conductor en un estado disperso sin disolver el agente conductor. Se pueden usar tanto un disolvente acuoso como un disolvente no acuoso. Más preferentemente, sin embargo, se usa un disolvente no polar que no reacciona con un electrolito sólido basado en sulfuro. Este disolvente puede ser idéntico o diferente al disolvente usado en la condición húmeda. Se prefiere usar un disolvente idéntico al disolvente en la condición húmeda.

- 20 Se prefiere que el contenido del disolvente en la solución de predispersión de sea de 800 a 1000 partes en peso basándose en 100 partes en peso del agente conductor. En el caso en el que el contenido del disolvente sea menor que 800 partes en peso basándose en 100 partes en peso del agente conductor, el contenido sólido es difícil de dispersar apropiadamente. En el caso en el que el contenido del disolvente sea mayor que 1000 partes en peso basándose en 100 partes en peso del agente conductor, el disolvente se usa en una cantidad excesiva, lo que es antieconómico. Sin embargo, el contenido del disolvente puede cambiar dependiendo del tipo del agente conductor.

- 30 Para aumentar la fuerza de dispersión del agente conductor, se puede incluir además un dispersante en la solución de predispersión de agente conductor, según sea necesario. Puede usarse cualquier dispersante siempre que el dispersante pueda dispersarse apropiadamente en el disolvente. En el caso de que se use un disolvente no polar, sin embargo, se puede usar un dispersante no polar o anfifílico. El dispersante puede incluirse de manera que represente de 10 a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso del agente conductor. En el caso en el que el dispersante se añada en una cantidad muy pequeña, la fuerza de dispersión puede ser baja. En el caso en el que el dispersante se añada en gran cantidad, el efecto de aumento de la fuerza de dispersión no es significativo y las propiedades de la batería pueden verse afectadas. Sin embargo, estos pueden variar dependiendo del tipo de dispersante.

- 35 En el momento de la fabricación de la solución de predispersión de agente conductor, se puede usar un mezclador de pasta, un agitador, un homogeneizador, un agitador de pintura, un homogeneizador ultrasónico, un molino de perlas, un molino de rodillos, un molino de vértice, un molino de bolas vibratorio o un aparato de dispersión que usa una combinación de los mismos. Más preferentemente, se usa el molino de perlas o el molino de bolas vibratorio. En el caso en el que se use el molino de perlas, se pueden usar perlas de circonio como medio de dispersión. En el caso en el que se use un aparato de dispersión de tipo agitador rotatorio, se prefiere que se realice la agitación en un estado en el que las rpm estén fijadas a altas.

- 45 Se prefiere que un material que puede interconectar eléctricamente el material activo, el agente conductor y el electrolito sólido mientras están bien disueltos en el disolvente de la solución de predispersión de agente conductor se pueden usar como aglutinante usado en el momento de fabricación de la solución de predispersión de agente conductor. El tipo del aglutinante no está restringido. En el caso en que se use un disolvente no polar en el momento de fabricación de la solución de predispersión de agente conductor, sin embargo, se prefiere usar un aglutinante que puede fundirse en el disolvente no polar. El aglutinante que puede fundirse en el disolvente no polar puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Si, P y N o una mezcla de los mismos. Preferentemente se usa un polímero basado en silicio. Además, el aglutinante puede ser un compuesto que incluye un grupo polar y un grupo no polar.

- 55 Se prefiere que el contenido del aglutinante sea de 25 a 250 partes en peso basándose en 100 partes en peso del agente conductor. La razón de esto es que el rendimiento de la batería se deteriora en el caso en que el contenido del aglutinante sea demasiado alto y que el aglutinante tiene dificultad para mostrar fuerza de aglutinación en el caso en que el contenido del aglutinante sea demasiado bajo.

- 60 A la solución de predispersión de agente conductor se le puede añadir además un aditivo usado en el momento de la fabricación del electrodo y un tensioactivo para aumentar la dispersabilidad y la viscosidad.

- 65 En el momento de la fabricación de la solución de predispersión de agente conductor, el aglutinante, el agente conductor y el disolvente se pueden mezclar entre sí. Como alternativa, se puede mezclar con el aglutinante una solución que tiene un agente conductor dispersado en un disolvente.

Las partículas de electrolito sólido de la etapa a) y de la etapa b) pueden ser idénticas o diferentes entre sí. Las

partículas de electrolito sólido se diferencian entre sí en términos de al menos uno de los ingredientes químicos, el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de las mismas.

En cuanto a los tamaños de partícula, el tamaño de las partículas de electrolito sólido de la etapa a) puede ser igual o mayor que el tamaño de las partículas de electrolito sólido de la etapa b). Algunas partículas de electrolito sólido pueden distribuirse en el material activo de electrodo positivo, y la otra porción en la que las partículas de electrolito sólido no están distribuidas puede llenarse con las partículas de electrolito sólido restantes. Además, también es posible el caso opuesto. En el caso en el que una partícula de electrolito sólido que tiene un tamaño mayor se distribuya sobre una partícula de electrolito sólido de manera uniformemente distribuida, se forma un espacio entre los electrolitos sólidos y se introduce un agente conductor en el espacio y, por lo tanto, se puede formar fácilmente un punto triple.

Además, las partículas de electrolito sólido de la etapa a) y la etapa b) pueden ser diferentes entre sí en términos de propiedades químicas. Dado que la fuerza de unión entre las partículas de electrolito sólido y el material activo y la fuerza de unión entre las partículas de electrolito sólido y el agente conductor pueden cambiar dependiendo de las propiedades químicas, se pueden usar diferentes tipos de partículas de electrolitos sólidos para complementar los mismos. Como alternativa, se puede usar el mismo tipo de partículas de electrolito sólido para reducir la reacción química y simplificar las etapas. Esto puede aplicarse de manera diferente dependiendo de diversas condiciones, tales como las propiedades y capacidad de cada partícula de electrolito sólido.

La cantidad de electrolito sólido mezclado en la etapa a) es menor que la cantidad de electrolito sólido con el que se reviste la totalidad de la superficie más exterior del material activo de electrodo positivo como una monocapa. Esto significa un estado en el que, cuando la superficie más exterior del material activo de electrodo positivo está revestida con el electrolito sólido como una monocapa, el electrolito sólido no rodea la totalidad de la superficie más exterior del material activo de electrodo positivo. La cantidad de electrolito sólido mezclado en la etapa a) puede ser del 10 al 60 % en peso de la cantidad total de electrolito sólido usado en el momento de fabricación de la mezcla de electrodos positivos, y la cantidad de electrolito sólido mezclado en la etapa b) puede ser del 40 al 90 % en peso de la cantidad total del electrolito sólido usado en el momento de la fabricación de la mezcla de electrodos positivos. La cantidad de electrolito sólido se puede cambiar dependiendo del tamaño del electrolito sólido y del tamaño del material activo de electrodo positivo.

El material activo de electrodo positivo puede incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un material de estructura en capas, un material de estructura de espinela y un material de estructura de olivino o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, los ejemplos típicos del material de estructura en capas pueden incluir óxido de litio y cobalto, litio níquel cobalto manganeso, y litio níquel cobalto aluminio, y un ejemplo típico del material de estructura de espinela puede ser óxido compuesto de litio y manganeso (LMO), y los ejemplos típicos del material de estructura de olivino pueden incluir óxido de fosfato de hierro y litio (LFP) y $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Además, se puede usar un material de carbono poroso, un material activo de electrodo positivo compuesto de azufre y carbono, óxido de litio y níquel u óxido de vanadio. Además, puede incluirse uno cualquiera de un compuesto que tiene al menos un elemento sustituido con un metal de transición y un compuesto que tiene al menos un elemento sustituido con iones de metales alcalinotérreos o una mezcla de los mismos. Además, se incluyen materiales conocidos. Además, se pueden mezclar y usar uno o más de los materiales anteriores.

El tamaño de partícula promedio del material activo del electrodo positivo puede ser de 1 nm a 30 μm , aunque el tamaño de partícula promedio del material activo de electrodo positivo no está limitado en la presente invención.

El electrolito sólido de acuerdo con la presente invención puede ser un electrolito sólido basado en sulfuro. Aunque se puede usar un electrolito sólido basado en óxido, se prefiere que se use el electrolito sólido basado en sulfuro, que tiene una alta conductividad de iones de litio y una estabilidad de temperatura uniforme.

Las partículas basadas en sulfuro no están particularmente restringidas en la presente invención y se pueden emplear todos los materiales basados en sulfuro bien conocidos usados en el campo de las baterías de litio. Se pueden adquirir y usar productos comerciales como los materiales basado en sulfuro, o se pueden usar productos fabricados cristalizando materiales amorfos basado en sulfuro. Por ejemplo, como el electrolito sólido basado en sulfuro se puede usar uno cualquiera de un electrolito sólido basado en sulfuro cristalino y un electrolito sólido basado en sulfuro amorfo o una mezcla de los mismos. Los ejemplos de un compuesto compuesto que se puede usar pueden incluir un compuesto de azufre-halógeno, un compuesto de azufre-germanio y un compuesto de azufre-silicio tal como Li_3PS_4 (LPS). Específicamente, puede incluirse un sulfuro, tal como SiS_2 , GeS_2 , o B_2S_3 , y puede añadirse Li_3PO_4 , halógeno o un compuesto halógeno. Específicamente, se puede usar un electrolito basado en sulfuro que puede mostrar una conductividad de iones de litio de 10^{-4} S/cm.

El electrolito sólido basado en sulfuro se puede usar en el estado en el que las superficies de las partículas del mismo están revestidas y reformadas, y el electrolito sólido basado en sulfuro se fabrica mediante a través de un proceso seco o un proceso húmedo usando una mezcla que incluye las partículas. En el momento de fabricación del electrolito sólido basado en sulfuro, puede añadirse además Li_2O , LiI , o 3LiBH_4 . Esto estabiliza el litio, mediante lo que es posible generar una película de pasivación sobre la superficie del electrolito sólido o inhibir la generación de sulfuro de hidrógeno.

Se prefiere que el tamaño de las partículas de electrolito sólido basado en sulfuro sea igual o menor que el tamaño del material activo del electrodo positivo para formar un punto triple del material activo de electrodo positivo, el agente conductor y el electrolito sólido, aunque el tamaño de las partículas de electrolito sólido basado en sulfuro no está limitado.

El agente conductor de acuerdo con la presente invención no está particularmente restringido, siempre que el agente conductor muestre una alta conductividad sin inducir ningún cambio químico en una batería a la que se aplica el agente conductor. Por ejemplo, puede usarse uno cualquiera de grafito, un material basado en carbono, polvo metálico, fibra metálica, filamento conductor con forma de aguja o con forma de rama, un óxido metálico conductor y un polímero conductor, o una mezcla de los mismos como agente conductor de acuerdo con la presente invención. Más específicamente, puede usarse como agente conductor grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; un material de carbono, tal como negro de carbón, negro acetileno, negro Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico o fibra de carbono; polvo metálico, tal como polvo de cobre, polvo de níquel, polvo de aluminio o polvo de plata; fibra metálica, tal como fibra de cobre, fibra de níquel, fibra de aluminio o fibra de plata; filamento conductor con forma de aguja o con forma de rama, tal como filamento de óxido de zinc, filamento de carbonato de calcio, filamento de dióxido de titanio, filamento de óxido de silicio, filamento de carburo de silicio, filamento de borato de aluminio, filamento de borato de magnesio, filamento de titanato de potasio, filamento de nitrato de silicio o filamento de alúmina; un óxido metálico conductor, tal como óxido de titanio; y un polímero conductor, tal como un derivado de polifenileno. Estos materiales pueden usarse en solitario o en forma de una mezcla de dos o más de los mismos.

El aglutinante de acuerdo con la presente invención no está particularmente restringido en la presente invención y se puede usar un aglutinante bien conocido. Por ejemplo, el aglutinante que se puede usar en la presente invención puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en N, N-bis[3-(triethoxisilil)propil]urea, óxido de polietileno (PEO), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-co-HFP) o una mezcla de dos o más de los mismos, o puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en N,N-bis[3-(triethoxisilil)propil]urea, óxido de polietileno (PEO), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-co-HFP), látex de caucho basado en dieno conjugado, tal como el caucho de estireno butadieno (SBR) basado en acrilonitrilo, caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR), metacrilato de metilo butadieno estireno (MBR) o caucho de butadieno (BR), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho estireno butadieno, caucho fluorado y diversos copolímeros o una mezcla de dos o más de los mismos.

La proporción en peso de todo el material activo del electrodo positivo: todo el electrolito sólido : todo el agente conductor : el aglutinante usado en el electrodo positivo de la batería de estado totalmente sólido basada en sulfuro puede ser de 50 a 80 : 10 a 30 : 1 a 10 : 1 a 10, específicamente de 65 a 75 : 15 a 25 : 1 a 5 : 1 a 5.

Es posible fabricar una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido usando el método de fabricación de la mezcla de electrodos positivos de acuerdo con la presente invención. Es posible fabricar un electrodo positivo de acuerdo con la presente invención revistiendo y secando un colector de corriente de electrodo positivo con la mezcla de electrodos positivos fabricada.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente restringido, siempre que el colector de corriente de electrodo positivo presente una alta conductividad mientras que el colector de corriente de electrodo positivo no induzca ningún cambio químico en una batería a la que se aplica el colector de corriente de electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede estar hecho de acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio o carbono sinterizado. Como alternativa, el colector de corriente de electrodo positivo puede estar hecho de aluminio o acero inoxidable, cuya superficie está tratada con carbono, níquel, titanio o plata.

Electrodo negativo

Un colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente restringido, siempre que el colector de corriente de electrodo negativo muestre una alta conductividad mientras que el colector de corriente de electrodo negativo no induzca ningún cambio químico en una batería totalmente de estado sólido. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede estar hecho de cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio o carbono sinterizado. Como alternativa, el colector de corriente de electrodo negativo puede estar hecho de cobre o acero inoxidable, cuya superficie está tratada con carbono, níquel, titanio, plata o una aleación de aluminio y cadmio. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede configurarse en cualquiera de diversas formas, tal como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de tejido no tejido, cada uno de los cuales tiene un patrón desigual a microescala formado en la superficie del mismo de la misma manera que en el colector de corriente de electrodo positivo.

En este caso, el colector de corriente de electrodo negativo puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en un metal de litio, una aleación de litio, un óxido compuesto de metal de litio, un óxido compuesto de titanio (LTO) que contiene litio y una combinación de los mismos. En este punto, puede usarse como aleación de litio una aleación de

litio y al menos un metal seleccionado entre Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, In, Al y Sn. Además, El óxido compuesto de metal de litio puede estar formado por litio y un óxido (MeO_x) de cualquier metal (Me) seleccionado del grupo que consiste en Si, Sn, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni y Fe. Como ejemplo, el óxido compuesto de metal de litio puede ser $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 1$) o Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$).

Además, como material activo del electrodo negativo, se puede usar un óxido compuesto de metal, tal como $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos del grupo 1, 2 y 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 < y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); o un óxido, 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 , o Bi_2O_5 . Además, se puede usar un material activo de electrodo negativo basado en carbono, tal como carbono cristalino, carbono amorfo o un compuesto de carbono, en solitario o en forma de una mezcla de dos o más.

Además, se puede usar grafito natural, micropérlas de mesocarbono (MCMB), grafito artificial, grafito artificial de fibra de mesocarbono (MCF), carbono sinterizado de baja temperatura basado en fase meso y el material de carbono no grafitizante o nanotubos en solitario en forma de una mezcla de dos o más como material activo de electrodo negativo.

Fabricación de batería totalmente de estado sólido

Específicamente, una batería totalmente en estado sólido de acuerdo con la presente invención incluye el electrodo positivo y el electrodo negativo descritos anteriormente, y está dispuesto un electrolito sólido basado en sulfuro entre ellos.

El electrodo de la batería totalmente de estado sólido puede tener una estructura en la que se forma un material activo de electrodo sobre un colector de corriente de electrodo. Sin embargo, el colector de corriente de electrodo puede omitirse dependiendo de la estructura del mismo. En el caso en que el electrodo sea un electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo es un colector de corriente de electrodo positivo. En el caso en que el electrodo sea un electrodo negativo, el colector de corriente de electrodo es un colector de corriente de electrodo negativo.

La batería totalmente de estado sólido se fabrica a través de un proceso de compresión en seco en el que un electrodo y un electrolito sólido se fabrican en forma de polvo y el polvo del electrodo y el polvo del electrolito sólido se introducen y prensan en un molde predeterminado. La fabricación de la batería totalmente de estado sólido, excepto la composición de suspensión revestida formada de acuerdo con el método descrito anteriormente, no está particularmente restringida en la presente invención, y se puede usar un método bien conocido.

Como método de revestimiento de colector de corriente con la suspensión de electrodo durante el proceso de revestimiento de acuerdo con la presente invención se puede usar un método de distribución de una suspensión de electrodo sobre un colector de corriente y de dispersión uniforme de la suspensión de electrodo usando una rasqueta, un método de fundición a presión, un método de fundición por coma o un método de serigrafía. Además, se puede formar una suspensión de electrodos sobre un sustrato separado, y la suspensión de electrodos y el colector de corriente se pueden unir entre sí mediante prensado o laminación. En este momento, la concentración o el número de revestimientos de una solución de suspensión se pueden controlar para ajustar el espesor del revestimiento final.

El proceso de secado es un proceso de retirada de un disolvente y humedad en la suspensión para secar la suspensión revestida sobre el colector de corriente de metal. El proceso de secado puede cambiar dependiendo del disolvente que se use. Como ejemplo, el proceso de secado se realiza en horno de vacío a 50 a 200 °C. Por ejemplo, como método de secado se puede usar un método de secado usando aire templado, aire caliente o aire con baja humedad, un método de secado al vacío o un método de secado que usa rayos infrarrojos (lejanos) o haces de electrones. El tiempo de secado no está particularmente restringido. En general, el secado se realiza durante 30 segundos a 24 horas.

Se puede realizar además un proceso de enfriamiento después del proceso de secado. El proceso de enfriamiento es un proceso que consiste en realizar un enfriamiento lento hasta temperatura ambiente de modo que la estructura de recristalización del aglutinante esté bien formada.

Además, si es necesario, se puede realizar un proceso de laminación que permite que el electrodo pase entre dos rodillos calentados a una temperatura alta de modo que el electrodo se comprima hasta un espesor deseado para aumentar la densidad de capacidad del electrodo y aumentar la adhesión entre el colector de corriente y los materiales activos después del proceso de secado. El proceso de laminación no está particularmente restringido en la presente invención y es posible un proceso de laminación bien conocido (prensado). Como ejemplo, el electrodo puede pasar a través de rodillos giratorios, o puede usarse una máquina de prensa plana para realizar el proceso de laminado.

Además, la presente invención proporciona un paquete de baterías que incluye una celda de batería como celda unitaria y un dispositivo que incluye el paquete de baterías como fuente de energía. Específicamente, el paquete de baterías puede usarse como fuente de energía para un dispositivo que requiere la capacidad de soportar altas temperaturas, una larga vida útil, características de alta velocidad, etc. Los ejemplos preferidos del dispositivo pueden incluir un dispositivo electrónico móvil, un dispositivo electrónico llevable, una herramienta eléctrica accionada por un motor alimentado por batería, un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido (HEV), un vehículo eléctrico

híbrido enchufable (PHEV) y un aparato de almacenamiento de energía. Sin embargo, la presente invención no está limitada a lo mismo.

La estructura y el método de fabricación del dispositivo son bien conocidos en la técnica a la que pertenece la presente invención y, por tanto, se omitirá una descripción detallada de los mismos en esta memoria descriptiva.

En lo sucesivo en el presente documento, se describirán ejemplos de fabricación preferidos y ejemplos con referencia a los dibujos adjuntos para ayudar a comprender la presente invención. Estos ejemplos se dan para ilustrar la presente invención y no limitan el alcance de la presente invención.

La Figura 3 es una vista esquemática de una estructura molecular en el caso en el que un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido se mezclan entre sí en masa en estado húmedo, y la Figura 4 es una vista esquemática de una estructura molecular de una mezcla de electrodos obtenida mezclando un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido entre sí en masa en estado húmedo y mezclando la mezcla con un agente conductor. En general, un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido tienen baja miscibilidad con un disolvente. En el caso en el que el material activo de electrodo positivo y el electrolito sólido se introduzcan y se mezclen entre sí en masa, por lo tanto, los constituyentes se dispersan de manera no uniforme, como se muestra en la Figura 3. Incluso en el caso de que posteriormente se mezcle con el mismo un agente conductor, por lo tanto, se forma una mezcla de electrodos positivos en el estado en el que los constituyentes no están dispersos de manera uniforme. Esto deteriora la eficiencia y la densidad de energía de la batería.

Un círculo grande central de la Figura 3 indica un material activo de electrodo 110, círculos pequeños alrededor del material activo de electrodo 110 indican un electrolito sólido 120. En la Figura 4, se usan los mismos materiales y números de referencia que en la Figura 3. Los puntos negros adicionales indican un agente conductor 130.

La Figura 5 es una vista esquemática de una estructura molecular en el caso en el que un material activo de electrodo positivo 110 y electrolitos sólidos 120, 121, 122, y 123 se mezclan entre sí en parte en estado seco de acuerdo con un método de fabricación de la presente invención. Dependiendo de las propiedades del material activo de electrodo positivo 110 y de los electrolitos sólidos 120, 121, 122 y 123, se ajustan la proporción y cantidad de ambos materiales, y los electrolitos sólidos 120, 121, 122 y 123 rodean el material activo de electrodo positivo 110 como una única capa. En este momento, los tamaños de los electrolitos sólidos 120, 121, 122 y 123 pueden ser diferentes entre sí, como se muestra en la Figura 5, o pueden ser iguales entre sí. Los tamaños de los electrolitos sólidos 120, 121, 122 y 123 pueden cambiarse dependiendo de las propiedades y cantidades del material activo de electrodo positivo 110, los electrolitos sólidos 120, 121, 122 y 123, y un agente conductor 130. Para lograr una dispersión uniforme, se pueden usar electrolitos sólidos 120, 121, 122 y 123 que tienen diferentes tamaños. Para formar un punto triple entre el material activo de electrodo positivo, los electrolitos sólidos y el agente conductor, se pueden usar electrolitos sólidos 120, 121, 122 y 123 que tienen el mismo tamaño.

La Figura 6 es una vista esquemática de una estructura molecular en el caso en que un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido se mezclan entre sí en parte en estado seco y un electrolito sólido adicional, formado como una solución de predispersión, se añade al mismo en estado húmedo de acuerdo con el método de fabricación de la presente invención. Se usan los mismos números de referencia que en la Figura 5. Puede observarse que el electrolito sólido se distribuye de manera uniforme sobre el material activo de electrodo positivo, a diferencia de la Figura 3. Cuando la mezcla se realiza en estado seco, el electrolito sólido se distribuye de manera uniforme independientemente de su solubilidad en un líquido, como se muestra en la Figura 5, por lo que se aumenta el contacto entre el material activo de electrodo positivo y el electrolito sólido y, por lo tanto, se reduce la resistencia del material activo de electrodo positivo y el electrolito sólido. Además, se añade un electrolito sólido que tiene una fuerza de dispersión aumentada como solución de predispersión en estado húmedo para formar una suspensión, por lo que es posible obtener una mezcla en la que el electrolito sólido se distribuye de manera uniforme sobre el material activo de electrodo positivo, como se muestra en la Figura 6. También, en el caso en el que se fabrica una suspensión de mezcla de electrodos positivos y el colector de corriente se reviste con la suspensión, la suspensión y los materiales en la suspensión se distribuyen de manera uniforme.

La Figura 7 es una vista esquemática de una estructura molecular en el caso en que un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido se mezclan entre sí en parte en estado seco, un electrolito sólido adicional, formado como una solución de predispersión, se añade al mismo en estado húmedo y un agente conductor se mezcla con el mismo en forma de una solución de predispersión de acuerdo con el método de fabricación de la presente invención. Los números de referencia de los materiales son los mismos que en la Figura 5. Puede observarse que, el agente conductor está distribuido de manera uniforme en una mezcla de electrodos positivos de la Figura 7 y el agente conductor está distribuido entre partículas de electrolito sólido sobre el material activo de electrodo positivo distribuido de manera uniforme, por lo que se forma bien un punto triple de los tres materiales, a diferencia de la Figura 4.

Esto se puede observar en las Figuras 8 a 11, que son fotografías de microscopio electrónico de barrido (SEM) de mezclas de electrodos positivos finales fabricadas usando métodos de acuerdo con el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2.

El ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se realizaron en condiciones de sala seca (23 °C y un punto de rocío de -60 °C), y la mezcla se realizó usando una mezcladora de pasta durante 3 a 18 minutos. Además, la proporción (%) de materiales usados en cada uno del ejemplo y los ejemplos comparativos se basó en el peso total de cada material usado en el momento de la mezcla. Los pesos de un material activo de electrodo positivo, la totalidad de un electrolito sólido, un agente conductor y un aglutinante eran 3 g, 1 g, 0,06 g, y 0,08 g en contenido sólido, respectivamente. En este momento, se usaron electrolitos sólidos que tenían los mismos ingredientes químicos.

En primer lugar, en el ejemplo 1, se formó una mezcla de electrodos positivos a través de mezcla usando el siguiente método.

1) Óxido de litio, cobalto y manganeso (NCM) (100 % de la totalidad del material activo usado), como material activo, y un electrolito basado en LPS (X %), como electrolito sólido, se mezclaron entre sí en estado seco;

2) Se disolvió un electrolito sólido adicional (100-X %) en tolueno (que tiene una capacidad de 8 a 10 veces la capacidad del electrolito sólido adicional), como disolvente, junto con caucho de estireno butadieno (SBR), como aglutinante, para preparar una solución de predispersión.

3) El material de la etapa 1) y la solución de predispersión de la etapa 2) se mezclaron entre sí mientras que se añadió a los mismos el tolueno, como disolvente.

4) Posteriormente, se añadió un aglutinante adicional y se mezcló con la mezcla anterior en estado húmedo.

5) Una solución de predispersión obtenida disolviendo fibra de carbono cultivada con vapor (VGCF), como agente conductor, en tolueno, como disolvente, junto con SBR, como aglutinante, se mezcló con la mezcla de la etapa 4) para formar una mezcla final de electrodo positivo.

El diámetro del electrolito sólido usado en la etapa 1) fue de 0,6 µm, y el diámetro del electrolito sólido usado en la etapa 2) fue de 3 µm. En el ejemplo 1, se usaron electrolitos sólidos que tenían diferentes diámetros. Sin embargo, los expertos en la materia apreciarán fácilmente que se pueden usar electrolitos sólidos que tienen el mismo diámetro.

En el ejemplo comparativo 1, la etapa 1, la etapa 4) y la etapa 5) se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la mezcla se realizó usando un método de mezcla obtenido cambiando la etapa 2) y la etapa 3) del ejemplo 1 de la siguiente manera para formar una mezcla de electrodos positivos.

Las etapas existentes 2) y 3) se cambiaron a "2) se mezcló un electrolito sólido adicional (100-X %) en estado seco".

En el ejemplo comparativo 2, la etapa 2) y las etapas posteriores se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la mezcla se realizó usando un método de mezcla obtenido cambiando la etapa 1) de la siguiente manera para formar una mezcla de electrodos positivos.

La etapa 1) existente se cambió a "1) una solución de predispersión obtenida disolviendo un electrolito sólido (100-X %) se disolvió en tolueno (que tiene una capacidad de 8 a 10 veces la capacidad de un electrolito sólido adicional), como disolvente, junto con caucho de estireno butadieno (SBR), como aglutinante, se mezcló con un material activo de electrodo positivo en estado húmedo".

Los tamaños del material activo de electrodo positivo y del electrolito sólido no están limitados siempre que sea posible satisfacer la proporción en la que se envolvió menos del 100 % de la superficie del material activo de electrodo positivo cuando se añadió el X % del electrolito sólido. En este experimento, sin embargo, se usó óxido de litio, cobalto y manganeso (NCM) que tenía un tamaño de 10 a 15 µm como material activo y se usó un electrolito basado en LPS que tenía un tamaño menor que el tamaño del material activo como electrolito sólido basándose en cuando X = 30 %. También, en este experimento, se usó un agente conductor que tenía un tamaño de 0,3 µm, aunque era preferible un tamaño más pequeño del agente conductor.

En este experimento, los estados de las partículas se observaron a través de fotografías de microscopio electrónico de barrido (SEM).

La Figura 8 es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una mezcla de electrodos positivos final obtenida mezclando un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido entre sí en estado seco, mezclando la mezcla con un electrolito sólido adicional en estado seco, y mezclando la mezcla con un agente conductor de acuerdo con el ejemplo comparativo 1. Puede observarse en la fotografía SEM que el electrolito sólido estaba distribuido de manera uniforme alrededor del material activo de electrodo positivo. Lo mismo se aplica a la Figura 9, que es una fotografía SEM del ejemplo 1 de la presente invención.

La Figura 10 es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una mezcla de electrodos positivos final obtenida mezclando un material activo de electrodo positivo y una solución de predispersión de electrolito sólido entre sí en estado húmedo, mezclando la mezcla con una solución de predispersión de electrolito sólido adicional en

estado húmedo, y mezclando la mezcla con un agente conductor en estado húmedo, y la Figura 11 es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de moléculas en el caso en el que un material activo de electrodo positivo y una solución de predispersión de electrolito sólido se mezclan entre sí en un estado húmedo

- 5 Puede verse a partir de la Figura 10 que, en la mezcla de electrodos positivos final obtenida mezclando equitativamente el agente conductor, el electrolito sólido no se distribuyó de manera uniforme sobre el material activo de electrodo positivo incluso aunque se formó y revistió la solución de predispersión del aglutinante, a diferencia de la Figura 9. Esto es claramente visible en la fotografía SEM de la Figura 11. Como puede observarse en la fotografía de la izquierda, el electrolito sólido no estaba distribuido de manera uniforme sobre el material activo del electrodo positivo.
- 10 Puede observarse bien en la fotografía de la derecha, que es una ampliación de la fotografía de la izquierda, que el electrolito sólido no estaba distribuido de manera uniforme sobre el material activo del electrodo positivo.

El ejemplo 2, el ejemplo comparativo 3 y el ejemplo comparativo 4, en cada uno de los cuales se fabricó una monocélula, incluyeron las etapas del ejemplo 1, el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2, respectivamente, y se realizaron las siguientes etapas.

6) después de la etapa 5) de cada uno del ejemplo 1, el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2, la mezcla de electrodos positivos obtenida a través de mezcla usando los métodos respectivos se aplicó a un colector de corriente metálico y a continuación se secó y se laminó para obtener un electrodo positivo.

7) Se fabricó una monocélula usando el electrodo positivo.

Medición de la eficiencia de carga y descarga inicial

25 Los electrodos positivos fabricados de acuerdo con el ejemplo 2, el ejemplo comparativo 3 y el ejemplo comparativo 4 se cargaron a 4,25 V a una corriente constante de 0,05 C. Posteriormente, los electrodos positivos se cargaron a 0,01 C a tensión constante. Posteriormente, los electrodos positivos se dejaron durante 10 minutos y, a continuación, se descargaron a 3 V a una corriente constante de 0,01 C para medir la capacidad de descarga de un ciclo.

30 Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1 a continuación [142]

[Tabla 1]

	Capacidad de carga (mAh/g)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Eficiencia inicial (0,05 C, 1 ^{er} ciclo)
Conjunto 1	226,6	182,3	80,5
	232,1	178,7	79,7
Prom.	229,4	180,5	80,1
Conjunto 2	225,7	171,8	76,1
	228,1	174,2	76,4
Prom.	226,9	173	76,3
Conjunto 3	219,4	156,0	71,1
	219,4	154,0	70,2
Prom.	219,4	155,0	70,7

35 En la tabla anterior, "conjunto 1" significa capacidades de carga, capacidades de descarga y eficiencias de carga y descarga iniciales del electrodo positivo de acuerdo con el ejemplo 2, "conjunto 2" significa capacidades de carga, capacidades de descarga, y eficiencias de carga y descarga iniciales del electrodo positivo de acuerdo con el ejemplo comparativo 3, y "conjunto 3" significa capacidades de carga, capacidades de descarga y eficiencias de carga y descarga iniciales del electrodo positivo de acuerdo con el ejemplo comparativo 4. Además, "prom." debajo de cada conjunto significa el promedio de las capacidades de carga, las capacidades de descarga y las eficiencias de carga y descarga iniciales del electrodo positivo en cada conjunto. En cada conjunto, se formaron dos baterías correspondientes a cada uno del ejemplo y los ejemplos comparativos, y se determinaron las capacidades de carga, se midieron las capacidades de descarga y las eficiencias de carga y descarga iniciales de las baterías.

45 Como puede observarse a partir de la tabla anterior, la capacidad de carga del electrodo positivo de acuerdo con el ejemplo 2 correspondiente a la presente invención fue mayor que la capacidad de carga del electrodo positivo de acuerdo con el ejemplo comparativo 4, en el que únicamente se realizó mezcla húmeda. Se estima que esto está basado en el hecho de que el electrolito sólido se distribuyó de manera uniforme sobre el material activo de electrodo positivo. Además, se puede ver que la capacidad de descarga del electrodo positivo de acuerdo con el ejemplo 2 fue

mayor que la de los electrodos positivos de acuerdo con los ejemplos comparativos. Se estima que esto está basado en el hecho de que el material activo del electrodo positivo, el electrolito sólido y el agente conductor se distribuyeron de manera uniforme en el colector de corriente de electrodo positivo.

5 (Descripción de los números de referencia)

10, 110 : Materiales activos de electrodo

20, 120, 121, 122, 123: Electrolitos sólidos

10

30, 130: Agentes conductores

40: Punto triple

15 **[Aplicabilidad industrial]**

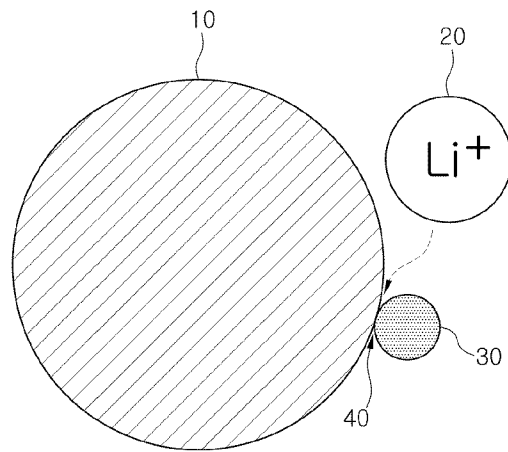
La presente invención se refiere a un método de fabricación de una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido. En el caso en el que se use el método de fabricación de la mezcla de electrodos positivos de acuerdo con la presente invención, puede mejorarse el contacto entre un agente conductor, un material activo y un electrolito sólido, y el agente conductor, el material activo y el electrolito sólido pueden dispersarse de manera uniforme, mediante lo que es posible aumentar la capacidad y la eficiencia de una batería totalmente de estado sólido. Además, no se añade ningún proceso separado ni se añade ningún material separado, por lo que el método de fabricación de la mezcla de electrodos positivos de acuerdo con la presente invención es eficiente y económico.

20

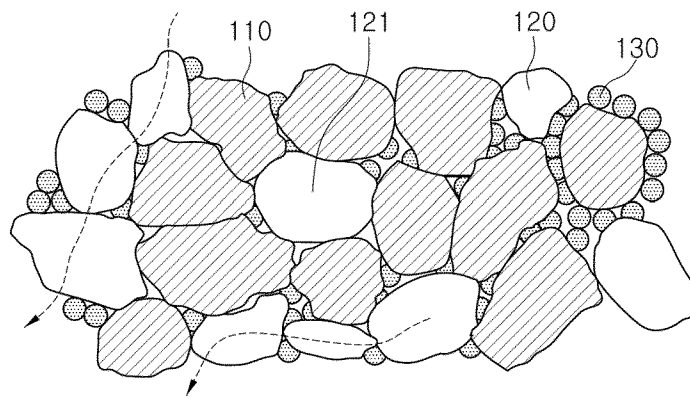
REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de una mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido, comprendiendo el método:
5 a) mezclar un material activo de electrodo positivo y un electrolito sólido entre sí en estado seco;
 b) añadir un electrolito sólido adicional a la mezcla de la etapa a) y realizar el mezclado en estado húmedo; y
 c) añadir un agente conductor a la mezcla de la etapa b) y realizar el mezclado en estado húmedo.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el electrolito sólido de la etapa b) es una solución en la que se dispersan con antelación un electrolito sólido y un aglutinante.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente conductor de la etapa c) comprende una solución en la que un agente conductor y un aglutinante se dispersan con antelación.
15 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, b1) añadir un aglutinante y realizar el mezclado en estado húmedo, en donde la etapa b1) se realiza entre la etapa b) y la etapa c).
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas de electrolito sólido de la etapa a) y la etapa
20 b) son idénticas entre sí.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas de electrolito sólido de la etapa a) y la etapa
 b) no son idénticas entre sí.
- 25 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde las partículas de electrolito sólido no son idénticas entre sí en términos de ingrediente químico, tamaño de partícula o distribución de tamaño de partícula.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una cantidad del electrolito sólido mezclado en la etapa a)
 es menor que una cantidad del electrolito sólido con el que se reviste la totalidad de una superficie más exterior del
30 material activo de electrodo positivo como una monocapa.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la cantidad de electrolito sólido mezclado en la etapa a) es
 del 10 al 60 % en peso de una cantidad total de electrolito sólido usado en un momento de fabricación de la mezcla
 de electrodos positivos, y la cantidad de electrolito sólido mezclado en la etapa b) es del 40 al 90 % en peso de la
35 cantidad total del electrolito sólido usado en el momento de la fabricación de la mezcla de electrodos positivos.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material activo del electrodo positivo comprende uno
 cualquiera seleccionado de un grupo que consiste en un material de estructura en capas, un material de estructura de
 espinela y un material de estructura de olivino o una mezcla de los mismos.
40 11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el electrolito sólido comprende un electrolito sólido basado
 en sulfuro.
- 45 12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una proporción en peso de todo el material activo de
 electrodo positivo : todo el electrolito sólido : todo el agente conductor : un aglutinante usado en la mezcla de electrodos
 positivos para baterías totalmente de estado sólido puede ser de 50 a 80 : 10 a 30 : 1 a 10 : 1 a 10.
- 50 13. Un método de fabricación de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido, comprendiendo el
 método:
 (S1) preparar la mezcla de electrodos positivos para baterías totalmente de estado sólido de acuerdo con
 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12; y
 (S2) revestir y secar un colector de corriente con la mezcla de electrodos positivos de la etapa (S1).

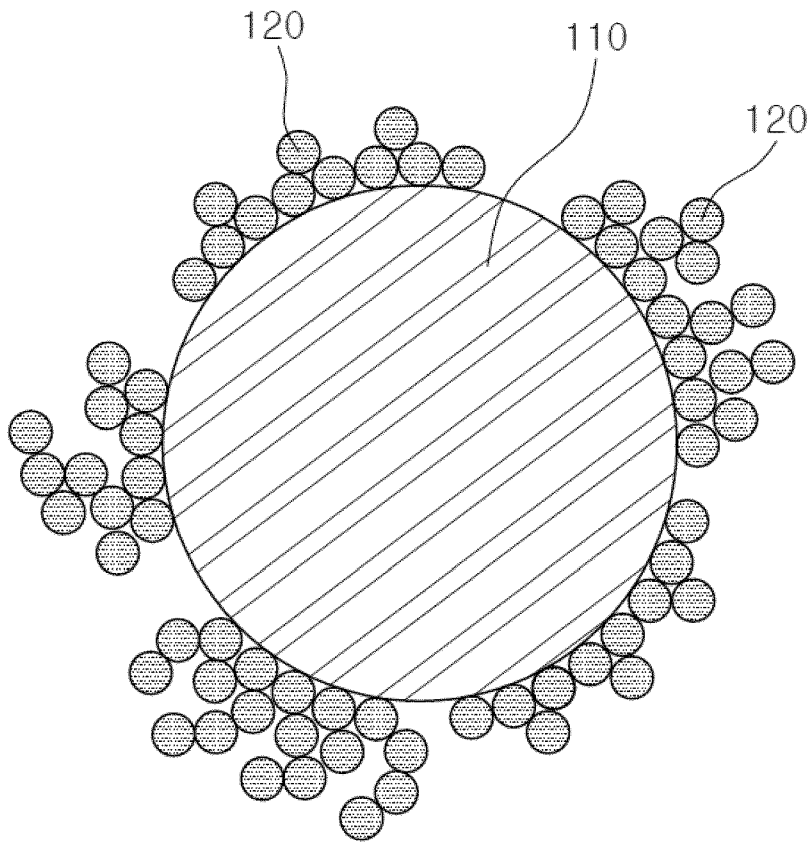
【FIG. 1】



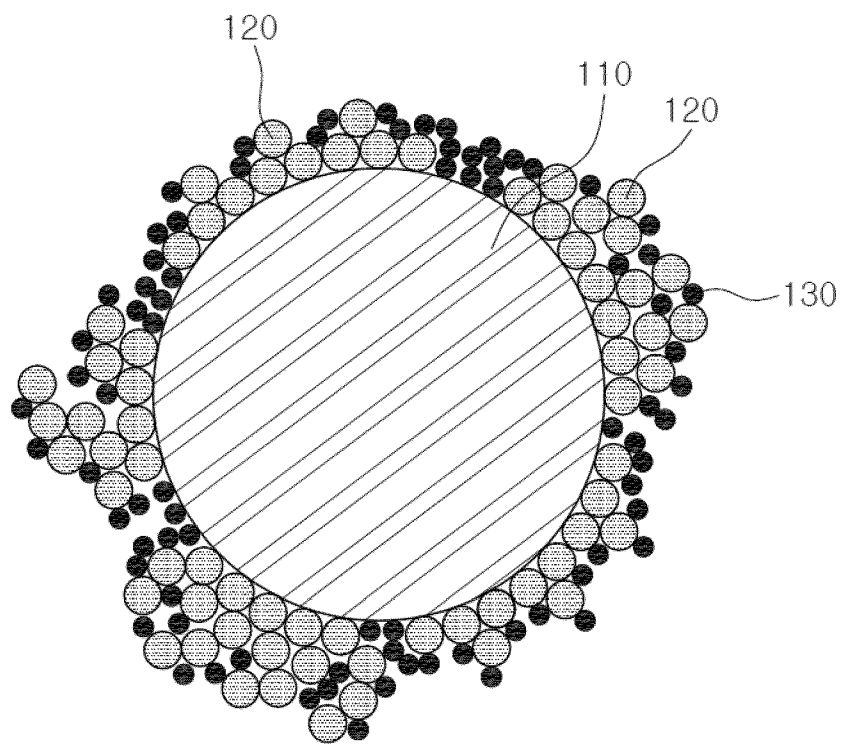
【FIG. 2】



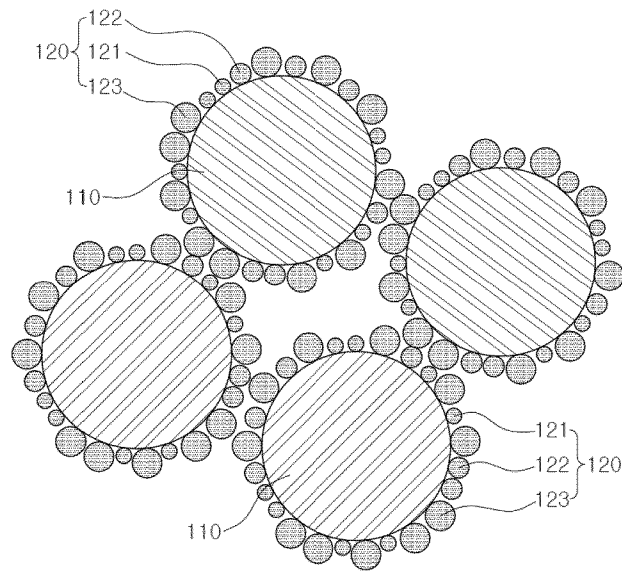
【FIG. 3】



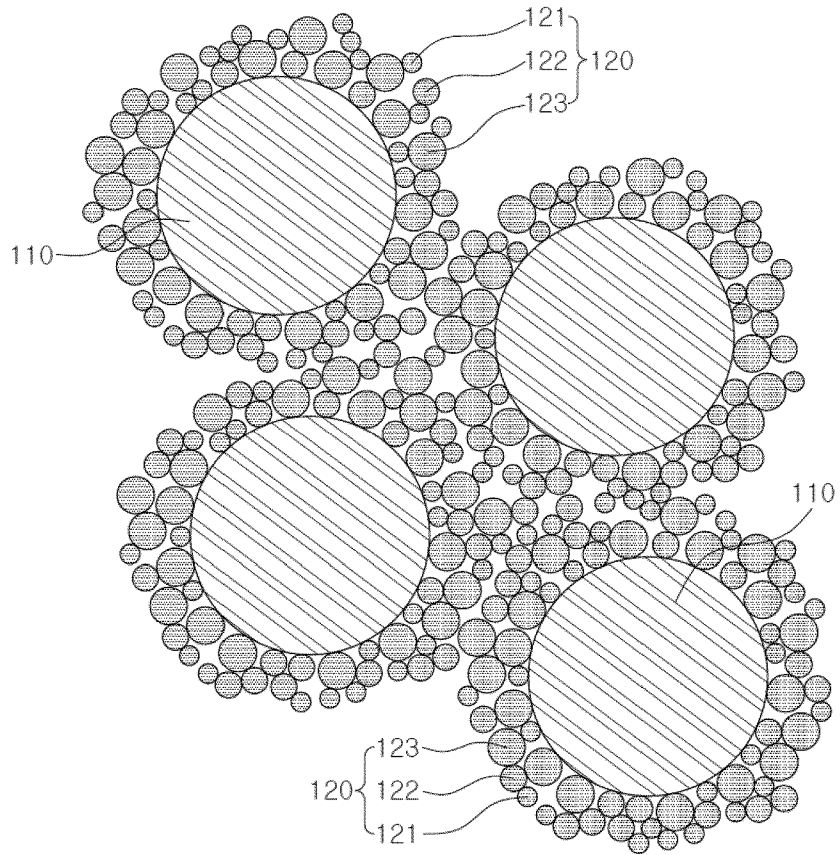
【FIG. 4】



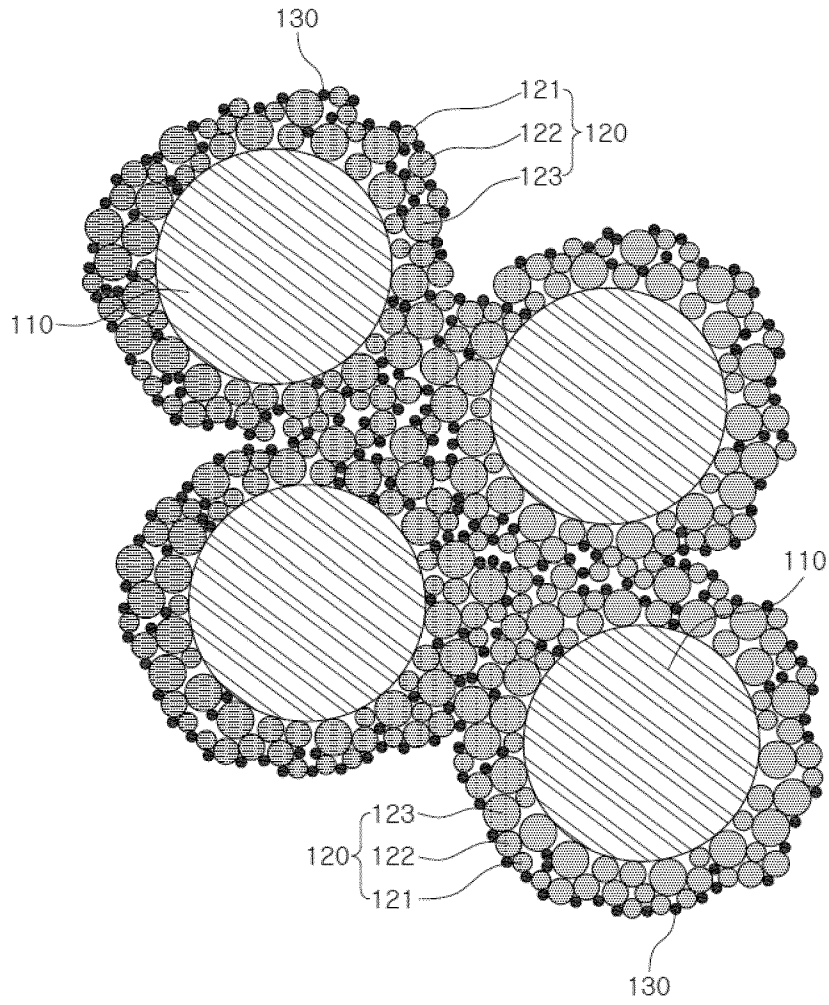
【FIG. 5】



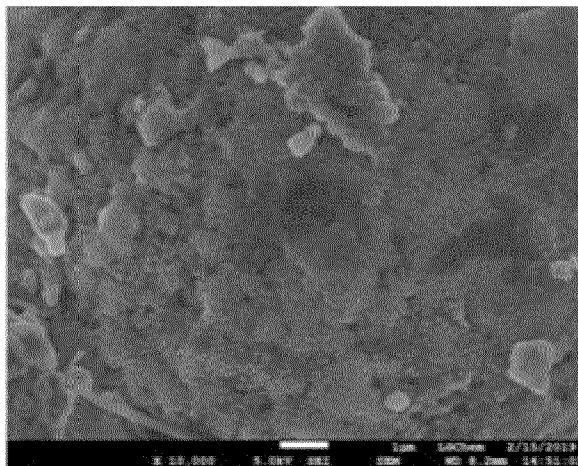
【FIG. 6】



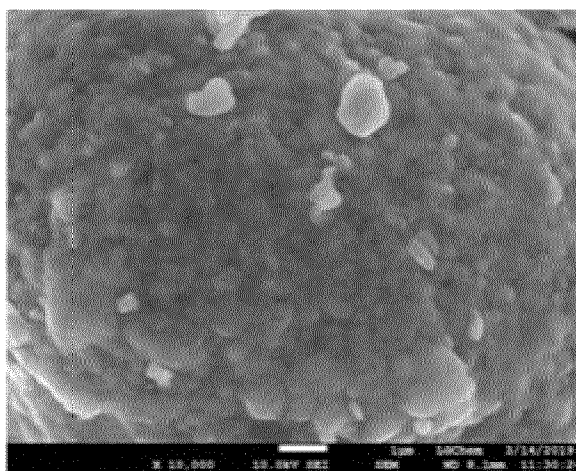
【FIG. 7】



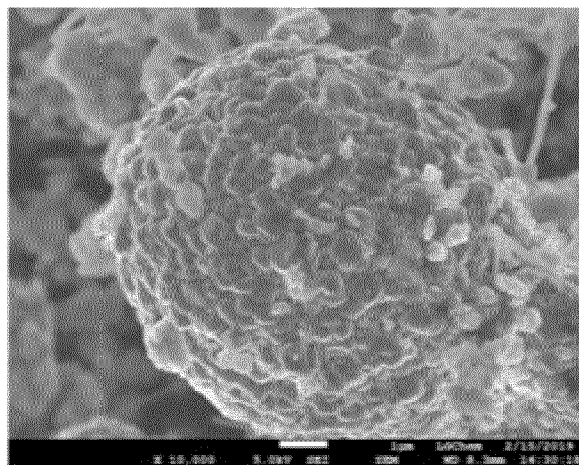
【FIG. 8】



【FIG. 9】



【FIG. 10】



【FIG. 11】

