

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 882**

51 Int. Cl.:

H01M 50/434 (2011.01)
H01M 50/443 (2011.01)
H01M 50/451 (2011.01)
H01M 50/457 (2011.01)
H01M 50/491 (2011.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2017** **PCT/KR2017/011062**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2018** **WO18066960**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2017** **E 17858754 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2023** **EP 3429015**

54 Título: **Separador para batería secundaria de iones de litio, y batería secundaria de iones de litio que incluye la misma**

30 Prioridad:

07.10.2016 KR 20160130077

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MIN, JI-WON;
KIM, SEOK-KOO;
HAH, HOE-JIN y
DOELLE, JANIS

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 970 882 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

Separador para batería secundaria de iones de litio, y batería secundaria de iones de litio que incluye la misma

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a un separador para una batería secundaria de iones de litio y a una batería que comprende el separador. En particular, la presente divulgación se refiere a una batería en la que la capacidad irreversible de un electrodo negativo se complementa a partir de un separador.

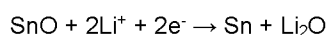
La presente solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2016-0130077 presentada el 7 de octubre de 2016 en la República de Corea.

15 **Antecedentes de la técnica**

A medida que se han desarrollado instrumentos móviles, tales como teléfonos móviles u ordenadores portátiles, ha aumentado rápidamente la demanda de baterías secundarias recargables repetidamente como fuentes de energía para los mismos. Recientemente, se ha activado el uso de baterías secundarias como fuente de alimentación para vehículos híbridos eléctricos (VEH) y vehículos eléctricos (VE). Por tanto, se han realizado muchos estudios sobre baterías secundarias que satisfacen diversas necesidades. En particular, está aumentando la demanda de una batería secundaria de litio que tenga alta densidad de energía, alta tensión de descarga y salida.

Una batería secundaria de iones de litio usa, como material activo de electrodo negativo, un material carbonoso, tal como grafito, metal u óxido de metal. Cuando tal material activo de electrodo negativo está en contacto con un electrolito, se produce en la interfase la descomposición de los componentes del electrolito basada en reducción-oxidación. En particular, en la carga inicial, el producto de descomposición se deposita o adsorbe permanentemente sobre la superficie del electrodo negativo para formar una película de interfase de electrolito sólido (SEI). Cuando se forma tal película de SEI, se consume litio como componente de la película de SEI y se produce una transferencia de electrones desde el electrodo negativo al electrolito para provocar la descomposición del electrolito, lo que da como resultado una disminución de la capacidad inicial después de la carga inicial.

En particular, los materiales metálicos, tales como Si y Sn, tienen una capacidad teórica correspondiente a aproximadamente 4 veces la capacidad teórica de un material carbonoso y muestran una alta densidad de energía y, por tanto, son muy valiosos como materiales activos de electrodo negativo. Sin embargo, en el caso de los materiales mencionados anteriormente, en particular el óxido de estaño, se produce una reacción irreversible para formar Li_2O y Sn según el siguiente esquema de reacción, cuando reacciona con litio durante el ciclo inicial. Además, las partículas de metal de Sn de tamaño nanométrico se distribuyen como una fase de dispersión en una fase continua de Li_2O para formar un complejo de fase activa (Sn)/fase inactiva (Li_2O), y el Sn reacciona de manera reversible con Li durante los siguientes ciclos continuos.



Sin embargo, en el caso del óxido mencionado anteriormente, la pérdida de capacidad provocada por la reacción irreversible inicial relacionada con la formación de Li_2O es muy significativa, lo que se indica como un problema grave en cuanto a la aplicación real a una batería secundaria de litio. Por tanto, existe la necesidad de encontrar una solución para resolver el problema de la pérdida irreversible de capacidad.

El documento WO 2009/069928 A2 describe un separador que incluye un sustrato poroso que tiene una pluralidad de poros; y una capa de recubrimiento poroso formada sobre al menos una superficie del sustrato poroso y que se compone de una mezcla de un aglutinante y una pluralidad de partículas inorgánicas, en el que el aglutinante incluye un aglutinante reticulado.

El documento KR 2013 0070272 A1 describe un separador que tiene una capa de recubrimiento poroso formada sobre la superficie de un separador usando partículas inorgánicas que tienen un recubrimiento de carbono, y un dispositivo electroquímico que incluye el mismo.

El documento WO 2016/038440 A1 describe una batería secundaria de electrolito no acuoso que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador. El electrodo positivo incluye un colector de corriente de electrodo positivo, una primera capa de mezcla de electrodo positivo que se proporciona sobre el colector de corriente de electrodo positivo y una segunda capa de mezcla de electrodo positivo que se proporciona sobre la primera capa de mezcla de electrodo positivo. La primera capa de mezcla de electrodo positivo incluye un primer material activo de electrodo positivo y un primer material conductor. La segunda capa de mezcla de electrodo positivo incluye un segundo material activo de electrodo positivo y un segundo material conductor. El primer material activo de electrodo positivo incluye un óxido compuesto de litio que tiene una estructura cristalina estratificada. El segundo material activo de electrodo positivo incluye un óxido compuesto de litio que tiene una estructura cristalina de tipo olivino.

Divulgación**Problema técnico**

5 La presente divulgación está diseñada para resolver los problemas de la técnica anterior y, por tanto, la presente divulgación está dirigida a proporcionar un separador para un dispositivo electroquímico que complementa el litio consumido de manera irreversible durante la carga inicial para reducir la capacidad irreversible de una batería, y una
 10 batería secundaria que comprende el mismo. Estos y otros objetos y ventajas de la presente divulgación pueden entenderse a partir de la siguiente descripción detallada y resultarán más evidentes a partir de las realizaciones a modo de ejemplo de la presente divulgación.

Solución técnica

15 La presente invención proporciona una batería secundaria de iones de litio tal como se define en las reivindicaciones para resolver el problema mencionado anteriormente.

La batería secundaria de iones de litio comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, en la que el separador comprende partículas de
 20 material compuesto (A), y las partículas de material compuesto (A) comprenden una porción de núcleo que comprende partículas de óxido de metal compuesto de litio y una porción de cubierta que comprende un material carbonoso con el que se recubre la superficie del núcleo al menos parcialmente; las partículas de material compuesto (A) provocan la desintercalación de litio a 0,1 V-2,5 V (frente a Li^+/Li); la batería tiene un potencial de electrodo positivo de 3 V o más (frente a Li^+/Li); y la batería tiene una tensión de accionamiento de 2,5 V-4,5 V. El
 25 electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que comprende Si y/o Sn, o un óxido de los mismos. El separador comprende, como partículas de óxido de metal compuesto de litio, una cualquiera seleccionada del grupo que consiste en fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio y titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato litio, aluminio y titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio a base de (LiAlTiP) $_x\text{O}_y$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), titanato de litio y lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiofosfato de litio y germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), nitruro de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) y vidrio a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), o una combinación de dos o más de los mismos.

En una realización, el electrodo positivo incluye, como material activo de electrodo positivo, al menos uno
 35 seleccionado del grupo que consiste en: óxido de litio y manganeso, tal como $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en la que x es de 0 a 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 o LiMnO_2 ; óxido de litio y níquel de tipo sitio de Ni representado por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que M = Mn y x = de 0,01 a 0,3); óxido compuesto de litio y manganeso representado por la fórmula química de $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta y x = de 0,01 a 0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn_2O_4 en la que Li está sustituido parcialmente por iones de metales alcalinotérreos; y
 40 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en la que $0,01 \leq x \leq 0,6$).

En una realización, las partículas de material compuesto (A) provocan la desintercalación de litio durante la carga/descarga inicial de la batería para complementar la capacidad irreversible del electrodo negativo y no contribuyen a la capacidad de la batería desde la segunda carga/descarga.

45 En una realización, el separador comprende: una película porosa que comprende una resina polimérica; y una capa de provisión de litio formada sobre al menos una superficie de la película porosa, y en el que la capa de provisión de litio comprende las partículas de material compuesto (A). La capa de provisión de litio puede tener patrones para tener una región no recubierta.

50 En una realización, el separador comprende: una película porosa que comprende una resina polimérica; una capa de provisión de litio formada sobre una superficie de la película porosa; y una capa resistente al calor formada sobre la otra superficie de la película porosa, y en el que la primera capa de provisión de litio comprende las partículas de material compuesto (A) y la capa resistente al calor comprende partículas inorgánicas (B) que no comprenden litio como componente.

55 En una realización, las partículas de material compuesto (A) están presentes en una cantidad del 90 % en peso o más basado en el 100 % en peso de la capa de provisión de litio.

60 En una realización, el recubrimiento de material carbonoso se forma mediante carbonización de un precursor carbonoso. En una realización, el precursor carbonoso es uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en brea, alcohol furfúrico, glucosa, sacarosa, resina fenólica, oligómero fenólico, resina de resorcinol, oligómero de resorcinol, resina de floroglucinol, oligómero de floroglucinol y gases de hidrocarburos insaturados, tales como etileno, propileno o acetileno, o una combinación de dos o más de los mismos.

Efectos ventajosos

La batería según la presente divulgación reduce la generación de capacidad irreversible resultante de la carga inicial complementando iones de litio de un separador durante la carga inicial, y muestra un mayor mantenimiento de capacidad.

5 Descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran una realización preferida de la presente divulgación y, junto con la divulgación anterior, sirven para proporcionar una mayor comprensión del espíritu técnico de la presente divulgación y, por tanto, la presente divulgación no se considera limitada a los dibujos.

La figura 1 es una vista esquemática que ilustra la generación y transferencia de iones de litio en la batería según la técnica anterior.

La figura 2 es una vista esquemática que ilustra la generación y transferencia de iones de litio en la batería según la presente divulgación.

La figura 3 es un gráfico que ilustra una diferencia de capacidad obtenida en las baterías según el ejemplo y el ejemplo comparativo.

La figura 4 es un gráfico que ilustra las características de carga/descarga de las baterías según el ejemplo y el ejemplo comparativo.

Mejor modo

Debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio de que el inventor puede definir los términos apropiadamente para obtener la mejor explicación. Por tanto, la descripción propuesta en el presente documento es sólo un ejemplo preferible con propósitos ilustrativos únicamente, y no pretende limitar el alcance de la divulgación, por lo que debe entenderse que podrían realizarse otros equivalentes y modificaciones a la misma sin apartarse del alcance de la divulgación.

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

La figura 1 muestra una batería dotada de un separador según la técnica anterior. Haciendo referencia a la figura 1, simplemente se proporcionan iones de litio desde el material activo de electrodo positivo de un electrodo 10 positivo a un electrodo 12 negativo por medio de un separador 11 y se usan para formar una película de interfase de electrolito sólido (SEI, *solid electrolyte interphase*). Por tanto, sólo los iones de litio restantes se intercalan en el electrodo negativo, provocando de ese modo un problema de degradación de la capacidad reversible. En particular, cuando el material activo de electrodo negativo comprende un componente de metal, tal como Sn o Si, tal como se describió anteriormente, se forma un compuesto de litio en la fase de metal para provocar un consumo irreversible de litio y, por tanto, la degradación de la capacidad reversible puede volverse más grave.

La figura 2 es una vista esquemática que ilustra un separador y una batería que comprende el separador 110 según la presente divulgación. La batería de la figura 2 comprende un electrodo 100 positivo, un electrodo 120 negativo y un separador 110 interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. Haciendo referencia a la figura 2, se proporcionan iones de litio al electrodo 120 negativo desde el separador durante la carga inicial y, por tanto, es posible complementar la cantidad de iones de litio consumidos de manera irreversible. Por tanto, es posible resolver el problema de degradación de capacidad provocado por la carga inicial de la batería.

Según una realización de la presente divulgación, el separador puede incluir una capa de película de polímero porosa y se proporciona una capa de provisión de litio sobre al menos una superficie de la capa de película. Según otra realización, el separador según la presente divulgación está dotado de una capa de provisión de litio sobre una superficie de la capa de película y una capa resistente al calor que comprende partículas inorgánicas sobre la otra superficie de la capa de película.

La capa de provisión de litio comprende partículas de material compuesto (A) que tienen una estructura de núcleo-cubierta. Las partículas de material compuesto (A) tienen una porción de núcleo y una capa de recubrimiento con la que se recubre la superficie del núcleo al menos parcialmente. La porción de núcleo comprende partículas de óxido de metal compuesto de litio y la porción de cubierta comprende un material carbonoso.

Las partículas de material compuesto (A) provocan la desintercalación de litio a de 0,1 V a 2,5 V (frente a Li^+/Li), de 0,1 V a 2,0 V, de 0,1 V a 1,5 V o de 0,1 V a 1,0 V. Según una realización de la presente divulgación, las partículas de material compuesto (A) en la capa de provisión de litio están presentes en una cantidad del 90 % en peso o más basado en el 100 % en peso de la capa de provisión de litio. Según la presente divulgación, puesto que las partículas de material compuesto (A) tienen el intervalo de tensión de accionamiento definido anteriormente,

provocan la desintercalación de litio durante la carga inicial de la batería para complementar la capacidad irreversible del electrodo negativo y no contribuyen a la capacidad de la batería desde la segunda carga/descarga.

Mientras tanto, las partículas de metal compuesto de litio se seleccionan del grupo que consiste en fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio y titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio, aluminio y titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), titanato de litio y lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiofosfato de litio y germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_2\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), nitrato de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) y vidrio a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), o una combinación de dos o más de los mismos.

Las partículas de óxido de metal compuesto de litio pueden tener un diámetro de 0,1 a 10 μm .

El diámetro de las partículas de óxido de metal compuesto de litio significa el tamaño de partícula (D_{50}) del 50 % del valor integrado de un diámetro de partícula más pequeño calculado basándose en los resultados de la medición de la distribución del tamaño de partícula de las partículas después de su clasificación usando un sistema de medición de la distribución del tamaño partícula convencional. Tal distribución del tamaño de partícula puede determinarse mediante un espectro de intensidad de difracción o dispersión generado por el contacto de luz con las partículas. Los ejemplos particulares del sistema de medición de la distribución del tamaño de partícula incluyen los sistemas Microtrack 9220FRA o Microtrack HRA disponibles de Nikkiso, Inc.

Además, según la presente divulgación, las partículas de material compuesto (A) incluyen una porción de núcleo que comprende partículas de óxido de metal compuesto de litio y una porción de cubierta que comprende un material carbonoso con el que se recubre la superficie del núcleo parcial o totalmente. El material carbonoso puede incluir, entre otros: grafito natural, grafito artificial, negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, nanotubos de carbono, fullereno, fibras de carbono, o similar. Puesto que las partículas de óxido de metal compuesto de litio tienen una conductividad mejorada en virtud del recubrimiento con el material carbonoso, puede desintercalarse litio de las partículas de material compuesto (A) de manera efectiva durante la carga/descarga inicial de la batería.

En una variante, las partículas de material compuesto (A) pueden obtenerse recubriendo partículas de óxido de metal compuesto de litio con un precursor de carbono y llevando a cabo una sinterización a alta temperatura. El precursor de carbono no está limitado en particular, siempre que produzca carbono a través de tratamiento térmico. Los ejemplos particulares del precursor de carbono incluyen brea o materiales hidrocarbonados. Además, los ejemplos particulares de materiales hidrocarbonados incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en alcohol furfúrico, glucosa, sacarosa, resina fenólica, oligómero fenólico, resina de resorcinol, oligómero de resorcinol, resina de floroglucinol, oligómero de floroglucinol y gases de hidrocarburos insaturados, tales como etileno, propileno o acetileno, o una combinación de dos o más de los mismos.

El tratamiento térmico para el recubrimiento de carbono puede llevarse a cabo a una temperatura de 200 a 1000 $^{\circ}\text{C}$ o de 700 a 900 $^{\circ}\text{C}$. Según una realización de la presente divulgación, el óxido de metal compuesto de litio y el precursor de carbono pueden mezclarse en una razón en peso de aproximadamente 70:30 a 99:1. Por ejemplo, se mezcla el 90 % en peso del óxido de metal compuesto de litio con el 10 % en peso del precursor de carbono y se lleva a cabo un tratamiento térmico a una temperatura de 800 $^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente de 2 a 6 horas para obtener partículas de material compuesto (A) recubiertas con el material carbonoso. Los métodos para tal recubrimiento de carbono no están limitados en particular, siempre que puedan recubrir la superficie del óxido de silicio con carbono.

Según una realización de la presente divulgación, la porción de cubierta puede tener un grosor de 5 nm a 50 nm.

Según otra realización de la presente divulgación, la porción de cubierta puede recubrirse en un grado del 10 al 60 % basado en el área total de la porción de núcleo. Dentro del intervalo definido anteriormente, es posible proporcionar a las partículas de material compuesto (A) una conductividad aumentada.

Además, la capa de provisión de litio comprende además una resina aglutinante. Gracias a la resina aglutinante, las partículas de material compuesto (A) pueden retener la unión y/o fijación entre sí en la capa de provisión de litio y pueden tener adhesión a otra capa (por ejemplo, una capa de película) en el separador y/o una capa de electrodo.

El volumen intersticial generado cuando las partículas de material compuesto (A) están en contacto entre sí en la capa de provisión de litio puede proporcionarse como poros de la capa de provisión de litio. En el presente documento, puede formarse 'volumen intersticial' en una nanounidad o microunidad controlando el tamaño de las partículas de material compuesto (A) que forman la capa de provisión de litio formada en el separador, la cantidad de las partículas de material compuesto (A) y la composición de la resina aglutinante. También es posible controlar el tamaño de poro y la porosidad. Tal como se usa en el presente documento, el término "volumen intersticial" significa un espacio vacío definido por las partículas de material compuesto (A) que están sustancialmente en contacto frontal entre sí en una estructura de empaquetamiento compacto o denso formada por la unión de las partículas de material compuesto (A) en la capa de provisión de litio a través de la resina aglutinante y debe

entenderse como un espacio para la formación de poros.

Las partículas de material compuesto (A) en la capa de provisión de litio provocan la desintercalación de litio en condiciones de 0,1 V a 2,5 V (frente a Li^+/Li). Por tanto, sólo se proporcionan iones de litio durante la carga inicial de la batería, de modo que se usan para impedir la generación excesiva de capacidad irreversible del electrodo negativo y no participan en la reacción electroquímica durante las etapas de carga/descarga de la batería después de la carga inicial. Dicho de otro modo, las partículas de material compuesto (A) no contribuyen a la capacidad de la batería durante la carga/descarga de la batería después de la segunda carga. Las partículas (A), tras la desintercalación de litio, pueden llevar a cabo la misma función que las partículas inorgánicas de una capa resistente al calor. Por tanto, el separador según la presente divulgación puede reducir la capacidad irreversible generada durante la carga inicial y puede funcionar adicionalmente como capa resistente al calor del separador.

Según la presente divulgación, la película porosa no está limitada en particular, siempre que se use generalmente como material para un separador para un dispositivo electroquímico. Por ejemplo, es posible usar una película de polímero porosa que comprende al menos uno de poliolefina, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, polieterecetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno) o polietileno-naftaleno. Según una realización, la película porosa puede ser una película apilada que comprende al menos dos películas apiladas sucesivamente.

Según la presente divulgación, la capa resistente al calor comprende una mezcla de partículas inorgánicas con una resina aglutinante. Las partículas inorgánicas contenidas en la capa resistente al calor no están limitadas en particular, siempre que sean electroquímicamente estables. Dicho de otro modo, las partículas inorgánicas no están limitadas en particular, siempre que no provoquen oxidación y/o reducción en el intervalo de tensión de accionamiento (por ejemplo, de 0 a 5 V basado en Li/Li^+) del dispositivo electroquímico correspondiente. Según una realización de la presente divulgación, los ejemplos particulares de partículas inorgánicas incluyen una cualquiera seleccionada del grupo que consiste en BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, en la que $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , Al_2O_3 , SiC y TiO_2 , o una combinación de dos o más de los mismos.

En la capa resistente al calor, las partículas inorgánicas están presentes en una cantidad del 90 % en peso o más basado en el 100 % en peso de la capa resistente al calor. Además, las partículas inorgánicas (B) de la capa resistente al calor se unen y/o fijan entre sí mediante la resina aglutinante y tienen adhesión a otra capa (por ejemplo, la capa de película) en el separador y/o una capa de electrodo. En la capa resistente al calor, el volumen intersticial generado cuando las partículas inorgánicas (B) están en contacto entre sí puede proporcionarse como poros de la capa resistente al calor. Si se desea, la capa resistente al calor puede incluir otros aditivos, tales como un espesante, dispersante y/o tensioactivo, y la cantidad de tales aditivos es de 1 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la capa resistente al calor.

En la capa de provisión de litio y la capa resistente al calor, la resina aglutinante no está limitada en particular, siempre que pueda usarse con el fin de unir partículas. Cada una de las capas puede usar la misma resina aglutinante o una resina diferente.

Según la presente divulgación, la resina aglutinante de la capa de provisión de litio y la capa resistente al calor tiene propiedad adhesiva, y los ejemplos particulares de la misma incluyen al menos una seleccionada del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno), poli(fluoruro de vinilideno-co-tricloroetileno), poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de etilo), poli(acrilato de metilo), poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), (polietileno-co-acetato de vinilo), poli(óxido de etileno), poliarilato, acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetil-pululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetil-celulosa, cianoetil-sacarosa, pululano y carboximetil-celulosa.

La presente divulgación también se refiere a una batería de iones de litio que comprende el separador descrito anteriormente. La batería comprende un conjunto de electrodos que tiene un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, en la que el separador es el separador tal como se describió anteriormente y está dotado de una capa de provisión de litio sobre la superficie del mismo.

Según la presente divulgación, la batería de iones de litio tiene un potencial de electrodo positivo de 3 V o más, 3,5 V o más, 4,0 V o más, o 4,2 V o más (frente a Li^+/Li); y la batería tiene una tensión de accionamiento de 2,5 V a 4,5 V o de 2,5 V a 4,25 V.

Según la presente divulgación, cada uno del electrodo negativo y el electrodo positivo comprende un colector de corriente y una capa de electrodo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente.

Según la presente divulgación, el colector de corriente no está limitado en particular, siempre que se use para la recogida de corriente en un dispositivo electroquímico. Cuando el electrodo es un electrodo positivo, el colector de corriente puede ser una lámina que se compone de aluminio, níquel o una combinación de los mismos. Cuando el

electrodo es un electrodo negativo, el colector de corriente puede ser una lámina que se compone de cobre, oro, níquel, aleación de cobre, o una combinación de los mismos.

Además, según la presente divulgación, la capa de electrodo se forma sobre al menos una superficie del colector de corriente y comprende un material activo de electrodo. Cuando el electrodo es un electrodo positivo, los ejemplos particulares del material activo de electrodo incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en: un óxido de litio y manganeso representado por la fórmula química de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en la que x es de 0 a 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 o LiMnO_2 ; un óxido de litio y níquel de tipo sitio de Ni representado por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que M es Mn y x es de 0,01 a 0,3); un óxido compuesto de litio y manganeso representado por la fórmula química de $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta}$, y x es de 0,01 a 0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu o Zn}$); LiMn_2O_4 en la que Li está sustituido parcialmente por un ion de metal alcalinotérreo; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,6$); LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 y $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (en la que cada uno de M_1 y M_2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg y Mo, cada uno de x , y y z representa independientemente una proporción atómica de los elementos que forman el óxido, y $0 \leq x < 0,5$, $0 \leq y < 0,5$, $0 \leq z < 0,5$, $x + y + z \leq 1$); o una combinación de dos o más de los mismos.

El electrodo negativo comprende, como material activo de electrodo negativo, al menos uno seleccionado entre Si, Sn, compuestos que comprenden Si y/o Sn, y materiales compuestos de los mismos con materiales carbonosos.

Según una realización de la presente divulgación, la capa de provisión de litio puede formarse simplemente en una porción de una superficie seccional del sustrato poroso. Por ejemplo, la capa de provisión de litio puede tener patrones para tener una porción no recubierta, donde no se forma ninguna capa de provisión de litio, sobre una superficie seccional del sustrato poroso. Una capa con patrones de este tipo puede proporcionarse como trayectoria a través de la que fluye un electrolito. Es posible mejorar la humectabilidad del separador tras la inyección de un electrolito en virtud de la formación de patrones.

Mientras tanto, según las realizaciones descritas anteriormente, las partículas de material compuesto (A), que son partículas recubiertas que comprenden una porción de núcleo que comprende un óxido de metal compuesto de litio, en las que se recubre la superficie del núcleo total o al menos parcialmente con un material carbonoso, están situadas en el separador. Sin embargo, las partículas de material compuesto recubiertas (A) pueden incorporarse no sólo en el separador sino también en el electrodo positivo. Tal como se describió anteriormente, cuando las partículas de material compuesto (A) se incorporan en el electrodo positivo, se prefiere que las partículas de material compuesto (A) estén presentes en una cantidad de como máximo el 10 % en peso basado en el peso total del material activo de electrodo positivo y las partículas de material compuesto (A).

Además, pueden usarse otros elementos de batería no descritos en el presente documento, tales como un material conductor y un electrolito, y tales elementos pueden incluir los usados convencionalmente en el campo de una batería, en particular en el campo de una batería secundaria de litio.

A continuación en el presente documento, la presente divulgación se explicará con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, los siguientes ejemplos tienen únicamente propósitos ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la presente divulgación.

Ejemplos

Ejemplo 1

Ejemplo de preparación 1: Fabricación de electrodo positivo

Se usaron LiCoO_2 y Li_2MoO_3 como materiales activos de electrodo positivo, solef6020 como aglutinante y negro de Denka como material conductor, y N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente de mezclado para proporcionar una suspensión con una razón en peso de 96:2:2 y se recubrió con la suspensión un colector de corriente de aluminio que tenía un grosor de 12 μm . Luego, se secó la suspensión y se sometió a prensado para obtener una placa de electrodo positivo.

Ejemplo de preparación 2: Fabricación de electrodo negativo

Se usaron polvo de grafito y óxido de silicio (SiO_x , $x = 1$) (disponible de Shinetsu) como materiales activos de electrodo negativo, carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes y agua como disolvente de mezclado para proporcionar una suspensión que tenía una razón en peso de 98:1:1 y se recubrió con la suspensión un colector de corriente de cobre que tenía un grosor de 12 μm . Luego, se secó la suspensión y se sometió a prensado, como la placa de electrodo positivo, para obtener una placa de electrodo negativo.

Ejemplo de preparación 3: Preparación de partículas de material compuesto A

En primer lugar, se introdujeron 20 g de fosfato de litio, aluminio y titanio ($\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$) en un horno tubular rotatorio, se permitió que fluyese gas argón a su través a 0,5 l/min y se aumentó la temperatura hasta 800 °C a una velocidad de 5 °C/min. Mientras el horno tubular rotatorio se hacía rotar a 10 rpm/min, se permitió que fluyesen gas argón y gas acetileno a una velocidad de 1,8 l/min y 0,3 l/min, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento térmico durante 5 horas, formando de ese modo partículas de material compuesto (A) que tenían una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie de partículas de fosfato de litio, aluminio y titanio. En este caso, las partículas de fosfato de litio, aluminio y titanio tenían un diámetro de partícula de 5 µm y la capa de recubrimiento de carbono tenía un grosor de 10 nm y una relación de recubrimiento del 20 %.

Ejemplo de preparación 4: Fabricación del separador

Se añadieron poli(fluoruro de vinilideno-co-clorotrifluoroetileno) (PVdF-CTFE) y cianoetil-pululano a acetona en una razón en peso de 10:2 y se disolvieron en la misma a 50 °C durante aproximadamente 12 horas o más para proporcionar una disolución de polímero. Se añadieron las partículas de material compuesto (A) obtenidas a partir del ejemplo de preparación 3 a la disolución de polímero de modo que la razón en peso de polímero/partículas de material compuesto (A) pudiera ser de 10/90, y se dispersaron en la misma para obtener una suspensión para una capa de provisión de litio.

Se recubrió con la suspensión para una capa de provisión de litio una superficie de una membrana porosa de polietileno (porosidad del 45 %) que tenía un grosor de 12 µm a través de una boquilla ranurada. La cantidad de recubrimiento en suspensión fue de 60 mAh/cm², de modo que la capa de provisión de litio terminada pudiera tener un grosor de 4 µm. Luego, se dejó pasar el sustrato recubierto a través de un sistema de secado controlado a una temperatura de 50 °C para secar el disolvente, formándose de ese modo una capa de provisión de litio.

Luego, se añadieron a la disolución de polímero partículas inorgánicas que comprendían polvo de Al_2O_3 y polvo de BaTiO_3 mezclados en una razón en peso de 9:1, hasta una razón en peso de polímero/partículas inorgánicas de 10/90. Se trituraron las partículas inorgánicas y se dispersaron usando un molino de bolas durante 12 horas o más para obtener una suspensión para una capa resistente al calor. La suspensión obtenida tenía un diámetro de partícula promedio de partículas inorgánicas de 600 nm.

Se formó la disolución de polímero añadiendo poli(fluoruro de vinilideno-co-clorotrifluoroetileno) y cianoetil-pululano a acetona en una razón en peso de 10:2.

Se recubrió con la suspensión preparada para una capa resistente al calor la otra superficie de la membrana porosa de polietileno (porosidad del 45 %) que tenía la capa de provisión de litio a través de una boquilla ranurada. Se fijó la cantidad de recubrimiento de suspensión en 60 mAh/cm² de modo que la capa resistente al calor terminada pudiera tener un grosor de 4 µm. Luego, se dejó pasar el sustrato recubierto a través de un sistema de secado controlado a una temperatura de 50 °C para secar el disolvente, terminando de ese modo un separador.

Ejemplo de preparación 5: Fabricación de batería

Se laminaron el electrodo positivo según el ejemplo de preparación 1 y el electrodo negativo según el ejemplo de preparación 2 con el separador según el ejemplo de preparación 4 interpuesto entre los mismos para obtener una pila de botón. Como electrolito, se usó una disolución mixta que comprendía carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (EMC) en una razón en volumen de 1:1.

Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo una batería de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el fosfato de litio, aluminio y titanio en la capa de provisión de litio no se recubrió con carbono y se usaron las partículas tal cual estaban. Se muestran los resultados en la figura 3.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo una batería de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que no se usó la suspensión para una capa de provisión de litio, pero se usó la suspensión para una capa resistente al calor para recubrir ambas superficies de la membrana porosa de polietileno. Se muestran los resultados en la figura 4.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo una batería de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto que no se usaron partículas de fosfato de litio, aluminio y titanio en la capa de provisión de litio, sino que se usó $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Se muestran los resultados en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo una batería de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que no se usaron partículas de fosfato de litio, aluminio y titanio en la capa de provisión de litio, sino que se usó $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Se muestran los resultados en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

Se obtuvieron partículas (C) mezclando 20 g de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ en lugar de partículas de fosfato de litio, aluminio y titanio con un material conductor (Super P).

Se obtuvo una batería de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron las partículas (C) en lugar de las partículas de material compuesto (A). Se muestran los resultados en la tabla 1.

Ejemplo de prueba: Evaluación de baterías (características de carga/descarga de las baterías)

Se usó cada una de las baterías según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 para evaluar la eficiencia de carga/descarga inicial. Se cargó cada batería hasta 4,0 V a 0,1 C en modo de corriente constante durante el primer ciclo y se descargó hasta 2,1 V en modo de corriente constante. Según la presente divulgación, la eficiencia de carga/descarga inicial se define mediante la siguiente fórmula matemática 1:

[Fórmula matemática 1]

Eficiencia de carga/descarga inicial (%) = Capacidad de descarga durante el primer ciclo / capacidad de carga durante el primer ciclo x 100

La figura 3 muestra los resultados de la eficiencia de carga/descarga inicial de cada una de las baterías según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1. La batería según el ejemplo 1 comprende partículas de material compuesto (A) que comprenden fosfato de litio, aluminio y titanio y que tienen una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie de la misma. La batería según el ejemplo comparativo 1 comprende partículas de fosfato de litio, aluminio y titanio que no tienen recubrimiento de carbono. Tal como se muestra en la figura 3, la batería según el ejemplo 1 muestra una mayor capacidad en comparación con la batería según el ejemplo comparativo 1.

La figura 4 es un gráfico que ilustra los resultados de la eficiencia de carga/descarga inicial de cada una de las baterías según el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 2. Puede observarse que la batería según el ejemplo 1 tiene una mayor eficiencia de carga/descarga inicial en comparación con la batería según el ejemplo comparativo 2.

Ejemplo de prueba: Evaluación de baterías (mantenimiento del ciclo de capacidad de las baterías)

Se sometió cada una de las baterías secundarias de litio según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 3 a 5 a 50 ciclos de carga en un modo de corriente constante/tensión constante de 1C y se descargó en un modo de corriente constante de 1C, a 45 °C y luego se determinó la capacidad y el mantenimiento de capacidad. Se muestran los resultados en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Mantenimiento de capacidad después de 50 ciclos (%)
Ejemplo 1	95
Ejemplo comparativo 3	72
Ejemplo comparativo 4	86
Ejemplo comparativo 5	84

El ejemplo comparativo 3 no tiene recubrimiento de carbono sobre la superficie de las partículas de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ y muestra un mantenimiento de capacidad del 72 %, que es significativamente menor que el mantenimiento de capacidad (95 %) según el ejemplo 1. Además, los ejemplos comparativos 4 y 5 muestran un menor mantenimiento de capacidad en comparación con el ejemplo 1. Esto se debe a que $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ se proporciona como fuente de litio incluso después de la carga/descarga inicial según los ejemplos comparativos 3, 4 y 5, a diferencia de las partículas de óxido compuesto de litio según el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Bateria secundaria de iones de litio que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo,
 en la que el electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que comprende Si y/o Sn, o un óxido de los mismos; y
 en la que el separador comprende partículas de material compuesto (A);
 las partículas de material compuesto (A) comprenden una porción de núcleo que comprende partículas de óxido de metal compuesto de litio y una porción de cubierta que comprende un material carbonoso con el que se recubre la superficie del núcleo al menos parcialmente;
 las partículas de material compuesto (A) provocan la desintercalación de litio a de 0,1 V a 2,5 V (frente a Li^+/Li);
 en la que el separador comprende, como partículas de óxido de metal compuesto de litio, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio y titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio, aluminio y titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), titanato de litio y lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiofosfato de litio y germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_2\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), nitrato de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) y vidrio a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), o una combinación de dos o más de los mismos;
 la batería tiene un potencial de electrodo positivo de 3 V o más (frente a Li^+/Li); y
 la batería tiene una tensión de accionamiento de 2,5 V a 4,5 V.
2. Bateria secundaria de iones de litio según la reivindicación 1, en la que el electrodo positivo comprende, como material activo de electrodo positivo, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en: un óxido de litio y manganeso representado por la fórmula química de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en la que x es de 0 a 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 o LiMnO_2 ; un óxido de litio y níquel de tipo sitio de Ni representado por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que M es Mn y x es de 0,01 a 0,3); un óxido compuesto de litio y manganeso representado por la fórmula química de $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, y x es de 0,01 a 0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn_2O_4 en la que Li está sustituido parcialmente por un ion de metal alcalinotérreo; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,6$); LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 y $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (en la que cada uno de M1 y M2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg y Mo, cada uno de x, y y z representa independientemente una proporción atómica de los elementos que forman el óxido, y $0 \leq x < 0,5$, $0 \leq y < 0,5$, $0 \leq z < 0,5$, $x + y + z \leq 1$); o una combinación de dos o más de los mismos.
3. Bateria secundaria de iones de litio según la reivindicación 1, en la que las partículas de material compuesto (A) provocan la desintercalación de litio durante la carga/descarga inicial de la batería para complementar la capacidad irreversible del electrodo negativo y no contribuyen a la capacidad de la batería desde la segunda carga/descarga.
4. Bateria secundaria de iones de litio según la reivindicación 1, en la que el separador comprende:
 una película porosa que comprende una resina polimérica; y
 una capa de provisión de litio formada sobre al menos una superficie de la película porosa, y
 en la que la capa de provisión de litio comprende las partículas de material compuesto (A).
5. Bateria secundaria de iones de litio según la reivindicación 4, en la que la capa de provisión de litio tiene patrones para tener una región no recubierta.
6. Bateria secundaria de iones de litio según la reivindicación 1, en la que el separador comprende:
 una película porosa que comprende una resina polimérica;
 una capa de provisión de litio formada sobre una superficie de la película porosa; y
 una capa resistente al calor formada sobre la otra superficie de la película porosa, y

en la que la primera capa de provisión de litio comprende las partículas de material compuesto (A) y la capa resistente al calor comprende partículas inorgánicas (B) que no comprenden litio como componente.

- 5 7. Batería secundaria de iones de litio según la reivindicación 4, en la que las partículas de material compuesto (A) están presentes en una cantidad del 90 % en peso o más basado en el 100 % en peso de la capa de provisión de litio.

FIG. 1

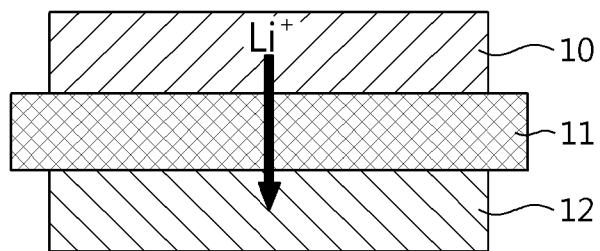


FIG. 2

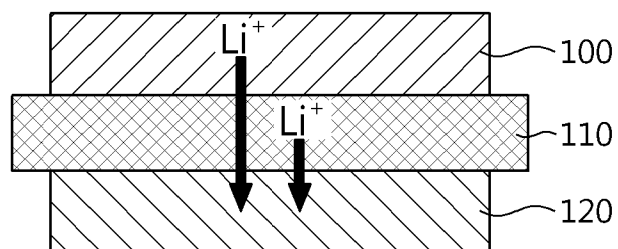


FIG. 3

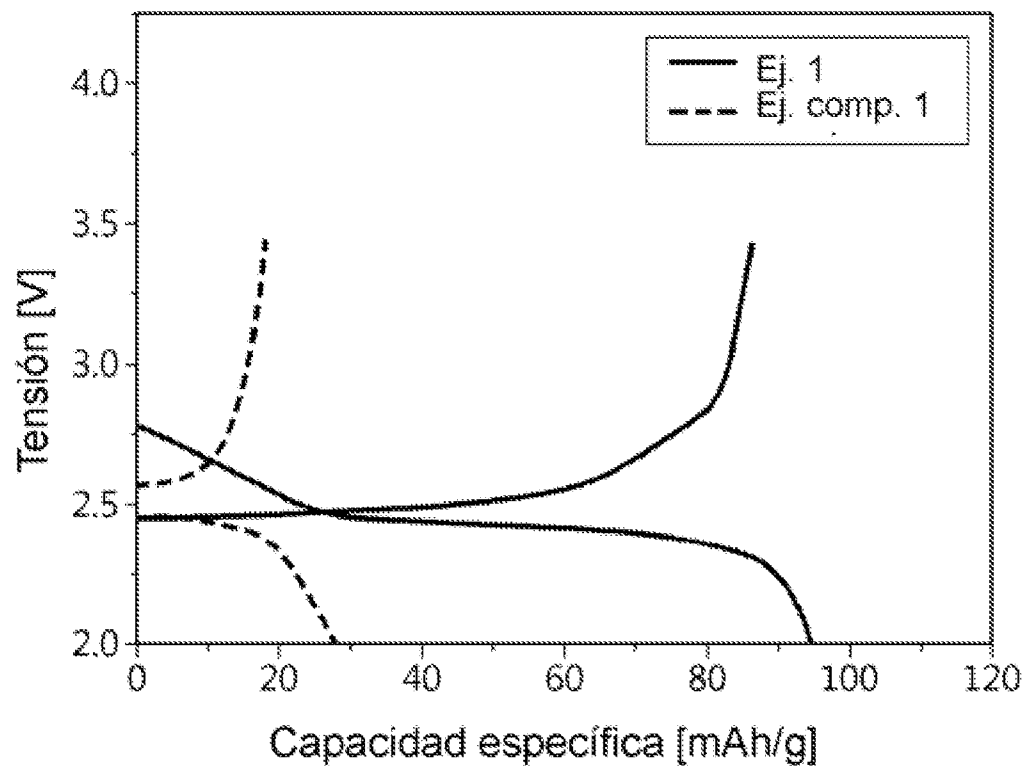


FIG. 4

