

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 310**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2018** **PCT/KR2018/010643**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2019** **WO19054729**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2018** **E 18855823 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024** **EP 3579307**

54 Título: **Electrodo para batería de estado sólido que incluye electrolito sólido**

30 Prioridad:

13.09.2017 KR 20170117375

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

19.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LEE, JUNG-PIL;
KIM, JI-YOUNG;
KIM, HYO-SIK;
MOK, EUN-KYUNG;
WOO, SEUNG-HE y
JUNG, HYE-RI

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 973 310 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo para batería de estado sólido que incluye electrolito sólido

5 **Sector de la técnica**

La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0117375 presentada el 13 de septiembre de 2017 en la República de Corea. La presente divulgación se refiere a un electrodo para una batería de estado sólido que incluye un electrolito sólido y, más particularmente, a un electrodo para una batería de estado sólido para descargar fácilmente el gas producido durante la carga y descarga.

Estado de la técnica

Una batería de iones de litio que usa un electrolito líquido tiene una estructura en la que un electrodo negativo y un electrodo positivo están separados por un separador, y cuando el separador se daña por deformación o impactos externos, puede producirse un cortocircuito, dando lugar a peligros tales como sobrecalentamiento o explosión. En consecuencia, el desarrollo de un electrolito sólido es un desafío muy importante para garantizar la seguridad en el campo de las baterías secundarias de iones de litio.

Una batería secundaria de litio que usa un electrolito sólido tiene las ventajas de que se mejora la seguridad de la batería, la fiabilidad de la batería se mejora al evitar la fuga de una solución electrolítica, y es fácil fabricar baterías delgadas. Adicionalmente, se puede usar metal de litio para un electrodo negativo, mejorando la densidad de energía y, en consecuencia, se esperan aplicaciones no solo en baterías secundarias pequeñas, sino también en baterías secundarias de alta capacidad para vehículos eléctricos, por lo que se presta atención como una batería de próxima generación.

La figura 1 es una vista esquemática en sección transversal de un electrodo después de la carga/descarga de una batería secundaria de litio que incluye el electrodo al que se aplica un electrolito sólido. Haciendo referencia a la figura 1, durante la carga/descarga de la batería secundaria de litio que incluye un electrolito sólido 22, el gas se produce por la reacción de las partículas de material activo de electrodo 21 y el electrolito sólido 22, y el gas no se descarga fuera del electrodo y queda atrapado en el electrodo, a diferencia de un sistema de electrolito líquido. Por tanto, la resistencia interfacial del electrodo aumenta, causando un problema con el acortamiento de la vida útil de la batería.

Objeto de la invención**Problema técnico**

La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

En consecuencia, la presente divulgación está dirigida a proporcionar un electrodo para una batería de estado sólido de la que puede salir fácilmente el gas producido por la reacción de un material activo de electrodo y un electrolito sólido.

Solución técnica

Para resolver el problema descrito anteriormente, la presente divulgación proporciona un electrodo para una batería de estado sólido. Un primer aspecto de la presente divulgación se refiere al electrodo para una batería de estado sólido, que incluye: un colector de corriente de electrodo y una capa de material activo de electrodo formada en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo, en donde la capa de material activo de electrodo incluye una pluralidad de partículas de material activo de electrodo, un electrolito sólido revestido en al menos parte de la superficie de la pluralidad de partículas de material activo de electrodo para conectar la pluralidad de partículas de material activo de electrodo, y una estructura lineal distribuida entre la pluralidad de partículas de material activo de electrodo, en donde la estructura lineal comprende nanotubos de haloisita.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente divulgación, en el primer aspecto, la capa de material activo de electrodo puede incluir además un material conductor que se distribuye sobre la superficie de la pluralidad de partículas de material activo de electrodo, y dentro del electrolito sólido o sobre una superficie del electrolito sólido.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente divulgación, en uno cualquiera de los aspectos anteriores, se puede formar un canal microporoso entre la pluralidad de partículas de material activo de electrodo y la estructura lineal.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente divulgación, en uno cualquiera de los aspectos anteriores, el electrolito sólido puede incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un electrolito sólido polimérico, un electrolito de gel de polímero, un electrolito sólido a base de sulfuro y un electrolito sólido a base de óxido, o mezclas de los mismos.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente divulgación, en uno cualquiera de los aspectos anteriores, la estructura lineal puede incluir un material de carbono o un material cerámico.

De acuerdo con un sexto aspecto de la presente divulgación, en uno cualquiera de los aspectos anteriores, la estructura lineal puede incluir un material de carbono, y el material de carbono puede incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en fibra de carbono de crecimiento de vapor (VGCF), nanotubo de carbono (CNT) y nanofibra de carbono (CNF), o mezclas de los mismos.

De acuerdo con un séptimo aspecto de la presente divulgación, en uno cualquiera de los aspectos anteriores, la estructura lineal puede incluir un material cerámico, y el material cerámico puede incluir al menos uno seleccionado de óxido metálico y nitruro metálico.

De acuerdo con un octavo aspecto de la presente divulgación, en uno cualquiera de los aspectos anteriores, la estructura lineal puede incluir un material cerámico, y la estructura lineal puede revestirse con un material conductor en una superficie de la misma.

De acuerdo con un noveno aspecto de la presente divulgación, en uno cualquiera de los aspectos anteriores, la estructura lineal puede tener una longitud de 1 a 100 μm .

Al mismo tiempo, la presente divulgación se refiere a una batería de estado sólido, y el electrodo incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y una capa de electrolito sólido interpuesta entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en donde al menos uno del electrodo positivo y el electrodo negativo es el electrodo de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos anteriores.

Efectos ventajosos

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el gas producido por la reacción de un material activo de electrodo y un electrolito sólido se descarga fuera del electrodo a lo largo de una estructura lineal distribuida entre las partículas de material activo de electrodo, eliminando así fácilmente el gas dentro del electrodo.

En consecuencia, es posible evitar el problema del acortamiento de la vida útil de la batería suprimiendo el aumento de resistencia en la interfaz del electrodo.

Descripción de las figuras

Los dibujos adjuntos ilustran una realización preferida de la presente divulgación y, junto con la descripción detallada anterior, sirven para proporcionar una mayor comprensión de los aspectos técnicos de la presente divulgación y, por tanto, la presente divulgación no debe interpretarse como limitada a los dibujos. Al mismo tiempo, la forma, tamaño, escala o proporción de los elementos en los dibujos como se usa en el presente documento puede exagerarse para enfatizar una descripción más clara.

La figura 1 es una vista esquemática en sección transversal de un electrodo después de la carga/descarga de una batería que incluye el electrodo al que se aplica un electrolito sólido de acuerdo con la técnica relacionada.

La figura 2 es una vista esquemática en sección transversal de un electrodo después de la carga/descarga de una batería que incluye el electrodo de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo en el presente documento, la presente divulgación se describirán en detalle con referencia a los dibujos adjuntos. Debe entenderse que los términos o palabras usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino que deben interpretarse en función de los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación considerando que el inventor puede definir los términos apropiadamente para una mejor explicación.

Por lo tanto, las realizaciones descritas en el presente documento y las ilustraciones que se muestran en los dibujos son solo la realización más preferida de la presente divulgación, pero no pretenden describir completamente los aspectos técnicos de la presente divulgación, por lo que debe entenderse que podrían hacerse otros equivalentes y variaciones en el momento en que se presentó la solicitud.

El término «comprende», cuando se usa en esta memoria descriptiva, especifica la presencia de elementos mencionados, pero no excluye la presencia o adición de uno o más otros elementos, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Los términos «aproximadamente» y «sustancialmente» se usan en el presente documento en el sentido de en, o casi en, cuando se dan las tolerancias de fabricación y materiales inherentes a las circunstancias indicadas y se usan para evitar que el infractor sin escrúpulos se aproveche injustamente de la divulgación de la invención donde se establecen

cifras exactas o absolutas como una ayuda para comprender la invención.

«A y/o B», cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican «ya sea A o B o ambos».

- 5 En la siguiente memoria descriptiva de la presente divulgación, los términos específicos se usan por conveniencia y no son limitantes. Los términos como «derecha», «izquierda», «superior» e «inferior» se refieren a las direcciones en los dibujos a los que se hace referencia. Los términos «hacia dentro» y «hacia fuera» se refieren a las direcciones hacia o desde los centros geométricos de los dispositivos designados, sistemas y miembros de los mismos. Los términos «frontal», «trasero», «arriba», «abajo» y las palabras y expresiones relacionadas se refieren a las ubicaciones y direcciones en el dibujo a las que se hace referencia y no son limitantes. Estos términos incluyen las palabras enumeradas anteriormente, derivadas de los mismos y sinónimas de los mismos.

15 Un electrodo para una batería de estado sólido de acuerdo con la presente divulgación se caracteriza por incluir un colector de corriente de electrodo y una capa de material activo de electrodo formada en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo, en donde la capa de material activo de electrodo incluye una pluralidad de partículas de material activo de electrodo, un electrolito sólido revestido en al menos parte de la superficie de la pluralidad de partículas de material activo de electrodo para conectar la pluralidad de partículas de material activo de electrodo, y una estructura lineal distribuida entre la pluralidad de partículas de material activo de electrodo.

20 La figura 2 es una vista esquemática en sección transversal del electrodo después de la carga/descarga de la batería que incluye el electrodo de acuerdo con una realización de la presente divulgación. Haciendo referencia a la figura 2, el gas producido por la reacción de las partículas de material activo de electrodo 21 y el electrolito sólido 22 se descarga fuera del electrodo a lo largo de la estructura lineal 24 distribuida entre las partículas de material activo de electrodo 21, para ser más específico, a través de poros alrededor de la estructura lineal formada por la estructura lineal, proporcionando un efecto de que el gas no permanece aislado dentro del electrodo y el gas dentro del electrodo se puede eliminar fácilmente. Por tanto, es posible evitar el problema del acortamiento de la vida útil de la batería suprimiendo la expansión de volumen del electrodo provocada por el gas generado y el aumento de la resistencia en la interfaz del electrodo. En el electrodo de acuerdo con una realización de la presente divulgación, los microporos derivados de espacios o volúmenes intersticiales creados por los enlaces de los componentes pueden formarse entre la pluralidad de partículas de material activo de electrodo y la estructura lineal, y estos microporos pueden conectarse para formar microcanales que se comunican con el exterior del electrodo. Estos canales se proporcionan como una trayectoria de flujo de gas, a través de la cual el gas dentro del electrodo puede descargarse fuera del electrodo de manera más eficiente.

35 En una realización de la presente divulgación, la estructura lineal puede incluir un material de carbono y/o un material cerámico, aunque no de forma limitativa. La estructura lineal puede incluir cualquier tipo de material que sea lo suficientemente rígido para mantener la forma lineal en el electrodo sin provocar ninguna reacción secundaria en el electrodo. El material de carbono es preferentemente para la estructura lineal en términos de proporcionar conductividad. Al mismo tiempo, los materiales cerámicos son ventajosos en términos de mantener la forma lineal en el proceso de fabricación de electrodos y/o el proceso de fabricación de baterías.

40 En una realización de la presente divulgación, el material cerámico puede incluir, sin limitación, al menos uno seleccionado de fibra de carbono de crecimiento de vapor (VGCF), nanotubo de carbono (CNT) y nanofibra de carbono (CNF).

45 En la presente invención, el material cerámico es nanotubo de haloisita (HNT, Sigma-Aldrich).

Los materiales anteriores pueden revestirse con un material conductor en la superficie. El material conductor puede incluir, por ejemplo, negro de carbón tal como negro de acetileno, negro ketjen, negro de canal, negro de horno, negro lámpara y negro térmico.

50 Particularmente, la estructura lineal puede venir en varias formas, incluyendo varilla, bigote, alambre, fibra y tubo.

55 En una realización de la presente divulgación, en términos de formación de la trayectoria de flujo de gas o los microcanales, la estructura lineal tiene preferentemente una relación de aspecto de 3 o más. Por ejemplo, la estructura lineal puede tener una longitud de 1 μm a 100 μm , y preferentemente una longitud de 5 μm a 50 μm dentro del intervalo de relación de aspecto descrito anteriormente. Cuando se satisface la longitud descrita anteriormente, los microporos se forman bien entre las partículas de material activo de electrodo y la estructura lineal, y el gas producido durante la carga y descarga se puede descargar fácilmente del electrodo a través de los microporos formados. Al mismo tiempo, en la presente divulgación, la estructura lineal satisface la relación de aspecto y puede tener un diámetro de 30 nm a 10 μm .

60 Al mismo tiempo, en una realización de la presente divulgación, la estructura lineal puede exhibir el intervalo de 10 MPa a 100 MPa en términos de resistencia a la tracción. Cuando la resistencia a la tracción de la estructura lineal satisface el intervalo descrito anteriormente, la estructura lineal no se deforma en el proceso de laminado del electrodo y mantiene la relación de aspecto inicial y, en consecuencia, es posible tener canales de salida de gas de la resina

deseada y mantener la forma de manera estable. Adicionalmente, la capa de material activo de electrodo puede incluir además un material conductor que se distribuye sobre la superficie de la pluralidad de partículas de material activo de electrodo, y dentro del electrolito sólido o sobre la superficie del electrolito sólido.

- 5 En este caso, el material conductor añadido está generalmente presente en una cantidad de 0,1 a 30 % en peso basándose en el peso total de la mezcla que incluye el material activo de electrodo. El material conductor no se limita a ningún tipo particular cuando el material tiene conductividad mientras no provoca un cambio químico en la batería correspondiente, y puede incluir, por ejemplo, uno seleccionado de grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbón tal como negro de carbón, negro acetileno, negro ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibra conductora tal como fibra de carbono o fibra metálica; polvo metálico tal como fluorocarbono, polvo de aluminio y níquel; gúisqui conductor tal como óxido de zinc y titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; y material conductor tal como derivados de polifenileno o mezclas de los mismos.
- 10
- 15 Adicionalmente, en la presente divulgación, el electrodo tiene un colector de corriente de electrodo, y el colector de corriente de electrodo exhibe la conductividad eléctrica de una placa metálica y se puede usar un colector de corriente de electrodo apropiado de acuerdo con la polaridad del electrodo colector de corriente conocido en el campo de las baterías secundarias.
- 20 Al mismo tiempo, en la presente divulgación, el electrodo para una batería de estado sólido puede ser uno cualquiera de un electrodo negativo y un electrodo positivo. Cuando el electrodo es un electrodo negativo, el material activo de electrodo puede incluir cualquier tipo de material que pueda usarse como material activo de electrodo negativo de una batería secundaria de iones de litio. Por ejemplo, el material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado de carbono tal como carbono no grafitizable y carbono a base de grafito; óxido compuesto metálico tal como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos de los Grupos 1, 2 y 3 en la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); metal de litio; aleación de litio; aleación a base de silicio; aleación a base de estaño; óxido metálico tal como SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄ y Bi₂O₅; polímero conductor tal como poliacetileno; material a base de Li-Co-Ni; óxido de titanio; y óxido de litio y titanio. En una realización particular, el material activo de electrodo negativo puede incluir un material a base de carbono y/o Si.
- 25
- 30

Cuando el electrodo es un electrodo positivo, el material activo de electrodo puede ser de cualquier tipo que pueda usarse como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de iones de litio sin limitación. Por ejemplo, el material activo de electrodo positivo puede incluir un compuesto estratificado tal como óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) y óxido de litio y níquel (LiNiO_2) o compuesto con una o más sustituciones de metales de transición; óxido de litio y manganeso de fórmula química $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (donde x es 0 ~ 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 ; óxido de litio y cobre (Li_2CuO_2); óxido de vanadio tal como LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxido de litio-níquel ubicado en Ni representado por la fórmula química $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (donde M= Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, x = 0,01 ~ 0,3); óxido compuesto de litio y manganeso representado por la fórmula química $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (donde M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, x = 0,01 ~ 0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (donde M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); óxido compuesto de litio y manganeso de estructura de espinela representada por $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; LiMn_2O_4 con sustitución parcial de ion de metal alcalinotérreo por Li en la fórmula química; compuesto de disulfuro; y $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Sin embargo, el material activo de electrodo positivo no se limita a ello.

35

40

- 45 En la presente divulgación, el electrolito sólido se reviste sobre la superficie de las partículas de material activo de electrodo al menos en parte o en su totalidad, y las partículas de material activo de electrodo se integran mediante unión punto a punto y/o unión plano a plano por el medio del electrolito sólido para formar una capa de material activo de electrodo integrado.
- 50 Adicionalmente, el electrolito sólido de la presente divulgación puede usarse apropiadamente de acuerdo con el tipo de electrodo y, por ejemplo, en el caso del electrodo positivo, es deseable usar un electrolito sólido con buena estabilidad a la oxidación y, en el caso del electrodo negativo, es deseable usar un electrolito sólido con buena estabilidad de reducción. Debido a que su función principal es transportar iones de litio en el electrodo, el electrolito sólido de la presente divulgación incluye cualquier material con alta conductividad iónica de, por ejemplo, 10^{-5} S/m o más, y preferentemente 10^{-4} S/m o más, pero no se limita a un tipo particular.
- 55

En este caso, el electrolito sólido puede incluir al menos uno seleccionado de un electrolito sólido a base de polímero, un electrolito sólido a base de sulfuro y un electrolito sólido a base de óxido. El electrolito sólido a base de polímero puede ser un electrolito sólido polimérico formado añadiendo resina de polímero a una sal de litio solvatada, una solución de electrolito orgánico que contiene un disolvente orgánico y una sal de litio, un líquido iónico o un electrolito de gel polimérico que contiene un monómero u oligómero en resina de polímero. Al mismo tiempo, el electrolito sólido a base de sulfuro tiene una alta conductividad iónica, el electrolito sólido a base de óxido tiene buena estabilidad electroquímica. En consecuencia, se puede seleccionar y usar una sustancia de electrolito sólido apropiada de acuerdo con las características del electrolito sólido y el propósito de uso de la batería.

60

65

En este caso, el electrolito sólido polimérico puede incluir, por ejemplo, polímero a base de poliéter, polímero a base

de policarbonato, polímero a base de acrilato, polímero a base de polisiloxano, polímero a base de fosfágeno, derivados de polietileno, derivados de óxido de alquileño, polímero de éster de ácido fosfórico, lisina de poliagitación, sulfuro de poliéster, alcohol de polivinilo, fluoruro de polivinilideno y polímero que contiene grupos de disociación iónica. Adicionalmente, el electrolito sólido polimérico puede incluir resina de polímero que incluye copolímero ramificado fabricado por copolimerización de un comonomero de polímero amorfo tal como PMMA, policarbonato, polisiloxano (pdms) y/o fosfágeno en la cadena principal de poli(óxido de etileno) (PEO), polímero en forma de peine y polímero reticulado, y mezclas de estos polímeros.

Adicionalmente, el electrolito de gel de polímero incluye una solución de electrolito orgánico que contiene una sal de litio y resina de polímero, y la solución de electrolito orgánico está presente en una cantidad de 60~400 partes en peso basándose en el peso de la resina de polímero. El polímero aplicado al electrolito de gel no se limita a un componente particular, pero puede incluir, por ejemplo, poliácridonitrilo (PAN) a base de poliéter, a base de PVC, a base de PMMA, fluoruro de polivinilideno (PVdF) y poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP). Adicionalmente, están disponibles mezclas de estos polímeros.

En este caso, la sal de litio puede ser una sal de litio ionizable representada como Li^+X^- . El anión de la sal de litio no se limita a un tipo particular, pero puede incluir, por ejemplo, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{FC}_3\text{FC}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{FC}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, FC_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- , y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

En una realización de la presente divulgación, el electrolito sólido a base de sulfuro contiene azufre (S) y tiene conductividad iónica de metal que pertenece al Grupo 1 o 2 en la tabla periódica, y puede incluir vidrio a base de Li-P-S o cerámicas de vidrio a base de Li-P-S. El electrolito sólido a base de sulfuro puede ser, a modo de ejemplo no limitativo, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-LiI-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-LiI-Li}_2\text{O-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-LiBr-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-Li}_2\text{O-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SnS}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Al}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ y $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-ZnS}$, y puede incluir al menos uno de estos. Adicionalmente, el electrolito sólido a base de óxido incluye oxígeno (O) y tiene conductividad iónica de metal que pertenece al Grupo 1 o 2 en la tabla periódica. Sus ejemplos no limitantes pueden incluir al menos uno seleccionado de un compuesto a base de LLTO, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaTa}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{ANb}_2\text{O}_{12}$ (A es Ca o Sr), $\text{Li}_2\text{Nd}_3\text{TeSbO}_{12}$, $\text{Li}_3\text{BO}_2\text{SNO}_5$, $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$, compuesto a base de LAGP, compuesto a base de LATP, $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ (donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{LiAl}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), compuesto a base de LISICON, compuesto a base de LIPON, compuesto a base de perovskita, compuesto a base de NASICON y compuesto a base de LLZO.

Al mismo tiempo, la presente divulgación proporciona una batería secundaria de litio que incluye al menos un electrodo para una batería de estado sólido descrita anteriormente. Por lo general, en la batería de estado sólido, el electrolito sólido incluido en el electrodo puede actuar como separador. Sin embargo, cuando un electrodo para una batería de estado sólido se aplica a un solo electrodo, puede ser necesaria adicionalmente una membrana de separación de polímero separada.

Aquí, la membrana de separación de polímero se interpone entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y desempeña un papel en el aislamiento eléctrico del electrodo negativo y el electrodo positivo y permite que los iones de litio pasen a su través. La membrana de separación de polímero incluye cualquier tipo de membrana de separación de polímero que pueda usarse en el campo de las baterías de estado sólido en general, y no se limita a un tipo particular.

Adicionalmente, la presente divulgación proporciona un módulo de batería que incluye la batería secundaria de iones de litio como una unidad de batería, un paquete de baterías que incluye el módulo de batería y un dispositivo que incluye el paquete de baterías como fuente de alimentación.

En este caso, los ejemplos específicos del dispositivo pueden incluir, aunque sin limitación, herramientas eléctricas; vehículos eléctricos, incluido Vehículo Eléctrico (EV), Vehículo Eléctrico Híbrido (HEV) y Vehículo Eléctrico Híbrido Enchufable (PHEV); vehículos eléctricos de dos ruedas que incluyen bici eléctrica y patinete eléctrico; carros de golf eléctricos; y sistemas de almacenamiento de energía, alimentados y accionados por un motor eléctrico.

En lo sucesivo en el presente documento, la presente divulgación se describirá con más detalle a través de ejemplos, pero los siguientes ejemplos se proporcionan solo con fines ilustrativos y el alcance de la presente divulgación no se limita a los mismos.

1. Ejemplo 1

(1) Fabricación del electrodo negativo

Grafito artificial que tiene un tamaño de partícula promedio (D_{50}) de 20 μm , negro de carbón como material conductor, un electrolito sólido polimérico (PEO + LiFSI, 20:1 (relación molar)) y una estructura lineal de fibra de carbono de crecimiento de vapor (VGCF de 20 μm de largo) se mezclaron en una relación en peso de 70:5:20:5, produciendo 5 g de una mezcla. Se añadió acetonitrilo (AN) a la mezcla para preparar una suspensión de electrodo negativo con un

contenido de sólidos del 30 %.

Posteriormente, la suspensión de electrodo negativo se aplicó a un colector de corriente de cobre de 20 µm de espesor y se secó al vacío a 120 °C durante 24 horas.

5

Posteriormente, se realizó un proceso de laminación para formar un electrodo negativo de 80 µm de espesor.

(2) Fabricación de la batería

10 Se fabricó una media celda tipo moneda usando el electrodo negativo troquelado en un círculo de 1,4875 cm² y una película delgada de metal de litio cortada en un círculo de 1,7671 cm² como contraelectrodo. Específicamente, se fabricó un conjunto de electrodos usando el metal de litio y el electrodo negativo, con una membrana de separación de polímero de 50 µm de espesor (PEO + LiFSI, 20:1 (relación molar)) interpuesta entre medias.

15 2. Ejemplo 2

Excepto que para la estructura lineal, se aplicó nanotubo de carbono (CNT de 15 µm de largo) en lugar de VGCF, se fabricó un conjunto de electrodos mediante el mismo método que el método de fabricación del ejemplo 1.

20 3. Ejemplo 3

Excepto que para la estructura lineal, se aplicó nanofibra de carbono (CNF de 50 µm de largo) en lugar de VGCF, se fabricó un conjunto de electrodos mediante el mismo método que el método de fabricación del ejemplo 1.

25 4. Ejemplo 4

Excepto que para la estructura lineal, nanotubo de haloisita (HNT, Sigma-Aldrich, 3 µm de largo) se aplicó en lugar de VGCF, se fabricó un conjunto de electrodos mediante el mismo método que el método de fabricación del ejemplo 1.

30 5. Ejemplo comparativo 1

Excepto que no se usó la estructura lineal, y el grafito artificial que tiene un tamaño de partícula promedio (D_{50}) de 20 µm, negro de carbón como material conductor, y un electrolito sólido polimérico (PEO + LiFSI, 20:1 (relación molar)) se mezclaron en una relación en peso de 70:10:20, se fabricó un conjunto de electrodos mediante el mismo método que el método de fabricación del ejemplo 1.

35

6. Ejemplo experimental: Evaluación de las características de vida

Las baterías fabricadas en los ejemplos 1 a 4 y el ejemplo comparativo 1 se cargaron y descargaron, y se evaluó su relación de retención de capacidad de descarga y los resultados se muestran en la Tabla 1. Al mismo tiempo, en la evaluación de las características de vida, la carga/descarga se realizó con 0,05 C a la temperatura de 60 °C y 10 ciclos terminaron en estado descargado (el litio está ausente en el electrodo negativo), y se evaluó la relación de retención de capacidad.

40

Condición de carga: CC (corriente constante)/CV (tensión constante) (corte de corriente de 5 mV/0,005 C)
Condición de descarga: Condición CC (corriente constante) 1,5 V

45

Para encontrar la relación de retención de capacidad, se calculó una relación entre la capacidad de descarga después de 10 ciclos y la primera capacidad de descarga. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

50

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1
Características de vida (% , @10 ciclos)	89	85	92	79	62

De la Tabla 1 anterior, se puede ver que en el caso de ejemplos que usan la estructura lineal, las características de vida mejoraron significativamente en comparación con el ejemplo comparativo. En el caso de la estructura lineal, en el caso del ejemplo 3 que usa CNF donde es fácil mantener la estructura lineal en el electrodo y es relativamente largo, los canales de descarga de gas se formaron bien y las características de vida fueron las mejores. Adicionalmente, en el caso de los ejemplos 1 a 3 usando la estructura lineal con conductividad, cuando se compara con el ejemplo 4 usando HNT sin conductividad, no solo se mejoró el rendimiento de descarga de gas, sino también la conductividad eléctrica mediante el logro de conductividad adicional, lo que conduce a un rendimiento de la batería mejorado aún más.

55

60

Si bien la presente divulgación se ha descrito anteriormente con respecto a un número limitado de realizaciones y

dibujos, la presente divulgación no se limita a los mismos y es obvio para los expertos en la materia que se pueden realizar diversas modificaciones y cambios en los mismos dentro de los aspectos técnicos de la presente divulgación y el alcance equivalente de las reivindicaciones adjuntas.

5 [Descripción detallada de los elementos principales]

- 10: Colector de corriente de electrodo
- 20: Capa de material activo de electrodo
- 21: Partícula de material activo de electrodo
- 10 22: Electrolito sólido
- 23: Material conductor
- 24: Estructura lineal

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo para una batería de estado sólido, que comprende:
 - 5 un colector de corriente de electrodo; y
una capa de material activo de electrodo formada en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo,
en donde la capa de material activo de electrodo incluye una pluralidad de partículas de material activo de
electrodo, un electrolito sólido revestido en al menos parte de la superficie de la pluralidad de partículas de material
activo de electrodo para conectar la pluralidad de partículas de material activo de electrodo, y una estructura lineal
10 distribuida entre la pluralidad de partículas de material activo de electrodo, y
en donde la estructura lineal comprende nanotubos de haloisita.
2. El electrodo para una batería de estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa de material
activo de electrodo incluye además un material conductor que se distribuye sobre la superficie de la pluralidad de
15 partículas de material activo de electrodo, y dentro del electrolito sólido o sobre una superficie del electrolito sólido.
3. El electrodo para una batería de estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se forma un canal
microporoso entre la pluralidad de partículas de material activo de electrodo y la estructura lineal.
- 20 4. El electrodo para una batería de estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el electrolito sólido
incluye uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un electrolito sólido polimérico, un electrolito de gel de
polímero, un electrolito sólido a base de sulfuro y un electrolito sólido a base de óxido, o mezclas de los mismos.
5. El electrodo para una batería de estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el nanotubo de haloisita
25 está revestido con un material conductor en una superficie del mismo.
6. El electrodo para una batería de estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el nanotubo de haloisita
tiene una longitud de 1 a 100 μm .
- 30 7. Una batería de estado sólido, que comprende: un electrodo positivo; un electrodo negativo; y una capa de electrolito
sólido interpuesta entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en donde al menos uno del electrodo positivo y el
electrodo negativo es el electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

FIG. 1

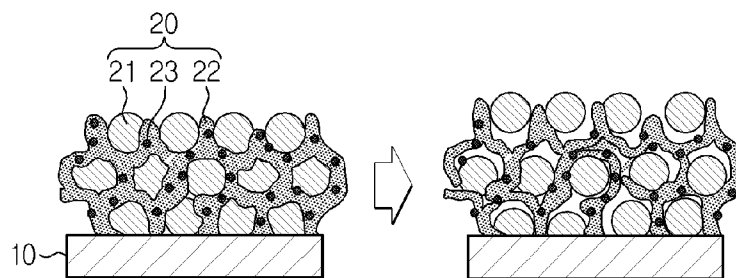


FIG. 2

