

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 129**

51 Int. Cl.:

H01M 4/66	(2006.01)
H01M 4/74	(2006.01)
H01M 10/058	(2010.01)
H01M 10/052	(2010.01)
H01M 4/70	(2006.01)
H01M 4/76	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2020 PCT/KR2020/010591**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2021 WO21075687**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2020 E 20877779 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024 EP 3916861**

54 Título: **Colector de corriente de batería que comprende una placa metálica que tiene orificios pasantes y material de refuerzoporoso que rellena los orificios pasantes, y una batería secundaria que comprende el mismo**

30 Prioridad:

15.10.2019 KR 20190127753

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KO, YO HAN;
LEE, JUNG NOH y
PARK, JONG PIL**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 978 129 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

5 Colector de corriente de batería que comprende una placa metálica que tiene orificios pasantes y material de refuerzo poroso que rellena los orificios pasantes, y una batería secundaria que comprende el mismo

[Sector de la técnica]

10 La presente invención se refiere a un colector de corriente para una batería que incluye una placa metálica que tiene un orificio pasante y un material de refuerzo poroso que rellena el orificio pasante, y a una batería secundaria que incluye el mismo.

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad según la Solicitud de Patente Coreana N.º 10-2019-0127753, presentada el 15 de octubre de 2019.

15 **[Estado de la técnica]**

20 A medida que aumenta el precio de las fuentes de energía debido al agotamiento de los combustibles fósiles, y se amplifica el interés en la contaminación ambiental, la demanda de fuentes de energía alternativas ecológicas está aumentando. En particular, a medida que aumentan el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, aumenta rápidamente la demanda de baterías secundarias como fuente de energía.

25 A medida que la demanda de baterías secundarias se diversifica y aumenta, se están desarrollando diversos tipos de baterías secundarias. Entre ellos, existe un intento de aumentar la conductividad iónica de los iones de litio en la dirección del grosor del colector de corriente mediante el uso de un colector de corriente en el que se forman una pluralidad de orificios pasantes. Sin embargo, el colector de corriente en el que se forma el orificio pasante tiene una limitación porque la resistencia mecánica disminuye debido a la formación del orificio pasante y se induce el cambio de forma de acuerdo con la concentración de tensión. Además, existe el problema de que el componente gaseoso generado en el proceso de deterioro debido al funcionamiento de la batería se recoge en el orificio pasante y existe en forma de burbujas, inhibiendo así la transferencia de iones.

30 Los documentos JP2015/023001, US2016/372780, US2009/246626 y CN109994740 describen colectores de corriente.

35 Por lo tanto, existe la necesidad de un nuevo tipo de colector de corriente que resuelva este problema o una tecnología de batería secundaria que incluya el mismo.

[Objeto de la invención]

40 **[Problema técnico]**

45 La presente invención se inventa para resolver los problemas anteriores, y un objeto de la presente invención es proporcionar un colector de corriente para una batería que incluya una placa metálica que tenga un orificio pasante y un material de refuerzo poroso que rellene el orificio pasante, donde dichos orificios pasantes incluyen además una sal de litio y una batería secundaria que incluye la misma.

[Solución técnica]

La invención se define por la reivindicación 1.

50 La invención es un colector de corriente para una batería e incluye: una placa metálica que tiene una pluralidad de orificios pasantes en la dirección del grosor; y un material de refuerzo poroso que rellena al menos uno de la pluralidad de orificios pasantes.

55 En un ejemplo específico, el material de refuerzo poroso comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en materiales poliméricos, fibras, partículas inorgánicas y materiales de carbono.

En otro ejemplo específico, una relación de área de los orificios pasantes en una superficie de la placa metálica está en el intervalo del 10 al 90 %.

60 En un ejemplo, en el colector de corriente para una batería de acuerdo con la presente invención, el material de refuerzo poroso tiene una porosidad del 10 al 90 % y una permeabilidad al aire de 100 a 4000 s/100 ml.

El material de refuerzo poroso tiene una conductividad iónica de 1×10^{-10} S/cm o más a 20 °C.

65 El material de refuerzo poroso incluye al menos uno de polietileno (PE), polipropileno (PP), metacrilato de polimetilo (PMMA), fluoruro de polivinilideno (PVdF), carboximetilcelulosa (CMC), resina epoxi y resina de uretano.

En un ejemplo, el material de refuerzo poroso incluye fibras que tienen un diámetro de 5 a 50 μm y un LID de 20 o más dispersadas en las mismas.

5 De acuerdo con la presente invención, el material de refuerzo poroso comprende además una sal de litio, y en donde la sal de litio contiene Li^+ como cationes, y contiene uno o más aniones seleccionados del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

10 En otro ejemplo específico más, el material de refuerzo poroso contiene al menos un tipo de primeras partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-a}\text{La}_a\text{Zr}_{1-b}\text{Ti}_b\text{O}_3$ (PLZT, aquí, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 y SiC .

15 En otro ejemplo específico más, el material de refuerzo poroso contiene además al menos una de segundas partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio y titanio ($\text{Li}_c\text{Ti}_d(\text{PO}_4)_3$, $0 < c < 2$, $0 < d < 3$), fosfato de litio, aluminio y titanio ($\text{Li}_a\text{Al}_b\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 1$, $0 < c < 3$), $(\text{LiAlTiP})_a\text{O}_b$ ($0 < a < 4$, $0 < b < 13$), titanato de litio y lantano ($\text{Li}_a\text{La}_b\text{TiO}_3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 3$), tiosulfato de litio y germanio ($\text{Li}_a\text{Ge}_b\text{P}_c\text{S}_d$, $0 < a < 4$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 5$), nitruro de litio (Li_aNb_b , $0 < a < 4$, $0 < b < 2$), $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{S}_c$ ($0 < a < 3$, $0 < b < 2$, $0 < c < 4$) y $\text{Li}_a\text{P}_b\text{S}_c$ ($0 < a < 3$, $0 < b < 3$, $0 < c < 7$).

20 En un ejemplo, el material de refuerzo poroso incluye un sustrato polimérico poroso y una capa de revestimiento poroso dispuesta sobre una o ambas superficies del sustrato polimérico poroso.

25 Además, la presente invención proporciona una batería secundaria que incluye un colector de corriente para una batería de acuerdo con la invención.

30 La batería secundaria de acuerdo con la presente invención incluye un conjunto de electrodos que tiene una pluralidad de celdas unitarias en donde cada una de las celdas unitarias incluye un electrodo positivo, un primer separador y un electrodo negativo en el orden indicado, y un segundo separador está interpuesto entre las celdas unitarias, en donde al menos uno del electrodo positivo o el electrodo negativo comprende: un colector de corriente como se divulga en el presente documento, en donde el electrodo positivo y el electrodo negativo tienen cada uno una estructura en la que una capa de mezcla de electrodos está laminada en una superficie del colector de corriente en una dirección orientada hacia el primer separador. En un ejemplo específico, el electrodo positivo y el electrodo negativo tienen cada uno un colector de corriente y una capa de mezcla de electrodos dispuesta entre el colector de corriente y el primer separador.

35 En otro ejemplo específico, el electrodo positivo y el electrodo negativo tienen cada uno un colector de corriente y una capa de mezcla de electrodos dispuesta entre el colector de corriente y el primer separador, y en donde el colector de corriente incluye: una placa metálica que tiene una pluralidad de orificios pasantes en la dirección del grosor; y un material de refuerzo poroso que rellena al menos uno de los orificios pasantes.

[Efectos ventajosos]

45 De acuerdo con un colector de corriente para una batería y una batería secundaria que incluye la misma de acuerdo con la presente invención, la conductividad iónica en la dirección del grosor del colector de corriente se aumenta usando una placa metálica que tiene una pluralidad de orificios pasantes en la dirección del grosor, y la concentración de tensión se evita relleno del orificio pasante con un material de refuerzo poroso.

50 De acuerdo con un colector de corriente para una batería y una batería secundaria que incluye la misma de acuerdo con la presente invención, la transferencia de iones dentro del electrodo se produce en ambas direcciones del separador y del colector de corriente y, por lo tanto, se reduce el elemento de resistencia del electrolito y, al mismo tiempo, el orificio pasante se rellena con un material de refuerzo para evitar que los elementos gaseosos generados durante el funcionamiento de la batería se ubiquen en el orificio pasante, manteniendo así el rendimiento inicial de la batería durante mucho tiempo.

55 **[Descripción de las figuras]**

Las figuras 1 a 3 son diagramas esquemáticos que muestran cada uno de ellos un colector de corriente de acuerdo con una realización de la presente invención.
60 La figura 4 es un diagrama esquemático que muestra una estructura apilada de una batería secundaria de acuerdo con una realización de la presente invención.

[Descripción detallada de la invención]

65 En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los dibujos. Los términos y palabras usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como

limitados a términos ordinarios o de diccionario y el inventor puede definir adecuadamente el concepto de los términos para describir mejor su invención. Los términos y palabras deben interpretarse como significados y conceptos consistentes con la idea técnica de la presente invención.

5 La presente invención proporciona un colector de corriente para una batería, incluyendo: una placa metálica en la que se forman una pluralidad de orificios pasantes en la dirección del grosor; y un material de refuerzo poroso y una sal de litio que rellenan el orificio pasante de la placa metálica.

10 En el ejemplo a continuación, el material de refuerzo incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en materiales poliméricos, fibras, partículas inorgánicas y materiales de carbono. Por ejemplo, el material de refuerzo puede tener una estructura rellena con un polímero poroso, una estructura en la que fibras, partículas inorgánicas o materiales de carbono están dispersos en una matriz polimérica, o una estructura en la que fibras, partículas inorgánicas o materiales de carbono están dispersos junto con un aglutinante.

15 En la presente invención, la placa metálica tiene una pluralidad de orificios pasantes en la dirección del grosor, y los orificios pasantes formados en la placa metálica están rellenos de componentes poliméricos. En particular, el orificio pasante se rellena con un material de refuerzo poroso. A través de esto, el colector de corriente para una batería de acuerdo con la presente invención puede reducir, por ejemplo, la tensión de von Mises reduciendo la tasa de deformación del colector de corriente correspondiente a la tensión aplicada y resolviendo la concentración de tensión.
20 Además, al rellenar el orificio pasante formado en la placa metálica con un material de refuerzo poroso, se produce el efecto de suavizar el movimiento de los iones de litio en una dirección que penetra en el colector de corriente.

25 En una realización, el orificio pasante tiene una estructura en la que se forman de 10 a 500 orificios por unidad de área de 10 cm x 10 cm. Específicamente, el número de orificios pasantes por unidad de área puede ser de 10 a 300, de 10 a 200, de 10 a 100, de 10 a 70, de 30 a 50, de 50 a 500, de 100 a 200, de 50 a 300, de 100 a 500, de 30 a 200 o de 10 a 200.

30 En otra realización, la fracción de área en la que se forma el orificio pasante está en el intervalo del 10 al 90 %. Específicamente, la fracción de área en la que se forma el orificio pasante está en el intervalo del 10 al 90 %, del 10 al 70 %, del 10 al 50 %, del 20 al 90 %, del 30 al 90 % o del 30 al 60 %. Al controlar el número o fracción de área por unidad de área de orificios pasantes en el intervalo anterior, es posible reducir la tasa de deformación del colector de corriente y evitar la concentración de tensión sin una disminución significativa de la resistencia mecánica.

35 En una realización, el material de refuerzo poroso tiene una porosidad del 10 al 90 % y una permeabilidad al aire de 100 a 4000 s/100 ml. El material de refuerzo poroso de acuerdo con la presente invención tiene una alta porosidad y una excelente permeabilidad al aire y, por lo tanto, se puede conseguir una alta conductividad iónica.

40 De acuerdo con la presente invención, el material de refuerzo poroso tiene una conductividad iónica de 1×10^{-10} S/cm o más a 20 °C.

45 La conductividad iónica del material de refuerzo poroso está en el intervalo de, por ejemplo, 1×10^{-10} a 1×10^{-7} S/cm, 1×10^{-8} a 1×10^{-5} S/cm, 1×10^{-6} a 1×10^{-3} S/cm, 1×10^{-4} a 1×10^{-2} S/cm o 1×10^{-4} a 1×10^{-1} S/cm. En un ejemplo, la conductividad iónica del material de refuerzo poroso puede calcularse mediante la Ecuación 1 a continuación.

[Ecuación 1]

$$\sigma = t / (R_b * A)$$

50 En la ecuación 1, σ es la conductividad iónica (S/cm) del material de refuerzo poroso. Además, t representa el grosor del material de refuerzo poroso, R_b representa la resistencia aparente del material de refuerzo poroso obtenida del espectro de impedancia, y A representa el área del material de refuerzo poroso.

55 De acuerdo con la presente invención, el material de refuerzo poroso incluye al menos uno de polietileno (PE), polipropileno (PP), metacrilato de polimetilo (PMMA), fluoruro de polivinilideno (PVdF), carboximetilcelulosa (CMC), resina epoxi y resina de uretano. Adicionalmente, cuando el colector de corriente para una batería de la presente invención se aplica a una batería totalmente en estado sólido, puede estar presente un electrolito sólido en el orificio pasante y, en este momento, el material de refuerzo poroso puede mezclarse con el electrolito sólido y rellenar el orificio pasante.

60 En otra realización, el material de refuerzo poroso tiene una estructura en la que se dispersan fibras que tienen un diámetro de 5 a 50 μm y un LID de 20 o más. La estructura en la que se dispersan las fibras puede ser una estructura en la que las fibras y un aglutinante se dispersan juntas o las fibras se dispersan en una matriz polimérica.

65 En otra realización más, el material de refuerzo poroso pueden ser partículas inorgánicas o materiales de carbono de diversas formas o composiciones. El material de carbono puede ser grafeno, nanotubos de carbono o grafito. Por ejemplo, los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de pared simple.

De acuerdo con la presente invención, el material de refuerzo poroso incluye una sal de litio. La sal de litio contiene Li^+ como catión. Además, la sal de litio incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como aniones. La sal de litio actúa como fuente de iones de litio en la batería para permitir el funcionamiento de la batería de litio. En la presente invención, la sal de litio se eluye del material de refuerzo poroso y se introduce en la solución electrolítica, aumentando así la conductividad iónica de la solución electrolítica. La sal de litio eluida con el electrolito puede desempeñar el papel de reponer los electrolitos consumidos en el proceso continuo de carga y descarga cuando la sal de litio eluye lentamente durante un largo período de tiempo o la sal de litio restante eluye lentamente después de que se haya eluido inicialmente una gran cantidad de sales de litio.

En otra realización más, el material de refuerzo poroso incluye partículas inorgánicas. Específicamente, cuando se usan partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica alta, la conductividad iónica de la solución electrolítica puede mejorarse contribuyendo a un aumento en el grado de disociación de una sal de electrolito, tal como una sal de litio, en un electrolito líquido. El tipo de estas partículas inorgánicas no está particularmente limitado, y pueden usarse partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de aproximadamente 5 o más y/o partículas inorgánicas que tienen una capacidad de transferencia de iones de litio (en el caso de una batería secundaria de litio) y mezclas de las mismas.

Las partículas inorgánicas con una constante dieléctrica de 5 o más pueden incluir una o más seleccionadas del grupo que consiste en BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-a}\text{La}_a\text{Zr}_{1-b}\text{Tb}_b\text{O}_3$ (PLZT, en el presente documento, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), Hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 y SiC . En la presente invención, las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más también se denominan primeras partículas inorgánicas.

Las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio pueden incluir al menos una o más seleccionadas del grupo que consiste en fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio y titanio ($\text{Li}_c\text{Ti}_d(\text{PO}_4)_3$, $0 < c < 2$, $0 < d < 3$), fosfato de litio, aluminio y titanio ($\text{Li}_a\text{Al}_b\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 1$, $0 < c < 3$), $(\text{LiAlTiP})_a\text{O}_b$ ($0 < a < 4$, $0 < b < 13$), titanato de litio y lantano ($\text{Li}_a\text{La}_b\text{TiO}_3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 3$), tiosulfato de litio y germanio ($\text{Li}_a\text{Ge}_b\text{P}_c\text{S}_d$, $0 < a < 4$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 5$), nitruro de litio (Li_aNb_b , $0 < a < 4$, $0 < b < 2$), $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{S}_c$ ($0 < a < 3$, $0 < b < 2$, $0 < c < 4$) y $\text{Li}_a\text{P}_b\text{S}_c$ ($0 < a < 3$, $0 < b < 3$, $0 < c < 7$). En la presente invención, las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio también se denominan segundas partículas inorgánicas.

En la presente invención, cualquiera de la primera y segunda partículas inorgánicas puede usarse sola o como una mezcla. Cuando se mezclan y se usan la primera y segunda partículas inorgánicas, la relación de contenido de la primera y segunda partículas inorgánicas es de 20 a 60:40 a 80 o de 40 a 60:40 a 60, basándose en la relación en peso.

Las partículas inorgánicas se dispersan en una matriz polimérica formando un material de refuerzo poroso. Por ejemplo, la película polimérica puede incluir una estructura porosa debido a un volumen intersticial entre partículas inorgánicas.

En una realización específica de la presente invención, el tamaño de las partículas inorgánicas está en el intervalo de 10 nm a 20 μm , de 100 nm a 3,5 μm o de 300 nm a 900 nm. Es preferible que el tamaño de las partículas inorgánicas sea uniforme con poca variación. Sin embargo, dado que el tamaño de las partículas no es uniforme, el grosor de la película polimérica puede volverse desigual. Además, cuanto menor sea el tamaño de partícula, mayor será el área superficial de las partículas, por lo que el contenido de resina aglutinante a usar puede aumentar y la dispersabilidad puede disminuir. Por otro lado, a medida que aumenta el tamaño de las partículas, el grosor de la película puede volverse demasiado grueso.

En la presente invención, la sal de litio y las partículas inorgánicas pueden tener una estructura contenida en el material de refuerzo poroso o dispersada en la superficie del material de refuerzo poroso. Como alternativa, el material de refuerzo poroso puede tener una estructura que incluye un sustrato polimérico y una capa de revestimiento porosa que reviste uno o ambos lados del sustrato polimérico. En este caso, la sal de litio y las partículas inorgánicas están dispersas en el sustrato polimérico y se pueden aplicar al mismo tiempo como componente que forma la capa de revestimiento porosa.

Cuando se incluyen tanto la sal de litio como las partículas inorgánicas, la relación de contenido de la sal de litio y las partículas inorgánicas es una relación de 10 a 40:60 a 90 o una relación de 20 a 40:80 a 60, basándose en la relación en peso. Cuando el contenido de la sal de litio es demasiado pequeño, la cantidad de iones de litio eluidos es pequeña, y la cantidad de poros generados por la elución de la sal de litio es insuficiente, lo que dificulta alcanzar el nivel deseado de conductividad iónica. Por otro lado, si la cantidad de sal de litio excede el intervalo anterior y se añade en gran cantidad, la resistencia al calor puede deteriorarse debido a la pequeña cantidad de partículas inorgánicas o resina aglutinante añadida, las propiedades mecánicas pueden deteriorarse ya que se forman demasiados poros debido a la

elución de la sal de litio, y el metal de litio puede precipitar en la interfaz a medida que disminuye la fuerza adhesiva entre el colector de corriente y la capa de mezcla de electrodos. Además, en el caso de que el contenido de las partículas inorgánicas sea demasiado pequeño, se reduce el volumen intersticial entre las partículas y se añade una resina aglutinante para formar un grosor predeterminado, disminuyendo así la porosidad de la capa de revestimiento porosa, y en el caso de que se añadan partículas inorgánicas por encima del intervalo anterior, la densidad de relleno puede aumentar durante el proceso de revestimiento y secado de la suspensión, disminuyendo así la permeabilidad al aire.

En otra realización, cuando se forma una capa de revestimiento que incluye la sal de litio y/o partículas inorgánicas, la capa de revestimiento puede incluir además un componente aglutinante. Por ejemplo, la capa de revestimiento incluye partículas inorgánicas, una sal de litio y una resina aglutinante, y las partículas inorgánicas están conectadas y fijadas entre sí mediante una resina aglutinante para formar una estructura porosa.

En una realización, el material de refuerzo poroso incluye un sustrato polimérico poroso y una capa de revestimiento poroso formada sobre una o ambas superficies del sustrato poroso. El sustrato polimérico puede tener un sustrato polimérico en el que se forman poros durante la polimerización o una estructura en la que se forman poros mediante estiramiento. Además, la capa de revestimiento porosa puede tener una estructura en la que partículas inorgánicas revisten la superficie de un sustrato polimérico. La capa de revestimiento de partículas inorgánicas sirve para aumentar la conductividad de los iones sin inhibir la porosidad del sustrato polimérico.

Por ejemplo, el sustrato polimérico poroso está formado por una resina de poliolefina, la capa de revestimiento porosa incluye partículas inorgánicas, una sal de litio y una resina aglutinante, y las partículas inorgánicas están conectadas y fijadas entre sí mediante una resina aglutinante para formar una estructura porosa. Específicamente, el sustrato polimérico poroso es una película delgada en forma de lámina y se puede aplicar si tiene una permeabilidad iónica y resistencia mecánica excelentes. El material de tal base polimérica puede incluir una película a base de poliolefina, tal como polipropileno, que tiene una excelente resistencia química, y una lámina o tela no tejida hecha de fibra de vidrio o poliolefina, etc. Como productos disponibles en el mercado, por ejemplo, pueden usarse Celgard TM2400, 2300 (fabricados por Hoechst Celanese corp), productos del grupo de membrana de polipropileno (fabricado por Ube Industrial Ltd. o Pall RAI) o polietileno (Tonen o Entek), pero no se limitan a los mismos. Además, la capa de revestimiento poroso sirve para complementar la resistencia mecánica del material de refuerzo poroso y conferir resistencia al calor.

Las partículas inorgánicas están conectadas y fijadas entre sí mediante una resina aglutinante que se describe a continuación para formar una estructura porosa. La capa de revestimiento poroso tiene una estructura porosa mediante un volumen intersticial entre las partículas inorgánicas, y el volumen intersticial es un espacio definido por partículas inorgánicas sustancialmente en contacto superficial en una estructura empaquetada cerrada o una estructura densamente empaquetada.

La resina aglutinante no está particularmente limitada siempre que presente una fuerza de unión con la capa de mezcla de electrodos laminada sobre el colector de corriente y una fuerza de unión entre componentes inorgánicos y sales de litio en la capa de revestimiento mixta, y no se disuelva fácilmente mediante una solución electrolítica. Por ejemplo, la resina aglutinante puede ser una o una mezcla de dos o más seleccionadas del grupo que consiste en fluoruro de polivinilideno (PVdF), fluoruro de polivinilideno-cohexafluoropropileno, fluoruro de polivinilideno-tricloroetileno, fluoruro de polivinilideno-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE), metacrilato de polimetilo, poliacrilonitrilo, polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo (polietileno-co-acetato de vinilo), óxido de polietileno, acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, acetato propionato de celulosa, cianoetilpululano, alcohol cianoetilpolivinílico, cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno y poliimida, y puede ser específicamente PVdF o PVdF-CTFE.

El contenido de resina aglutinante puede estar en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso o del 1 al 10 % en peso del 100 % en peso de la capa de revestimiento porosa en consideración de la fuerza de unión entre partículas inorgánicas y/o sales de litio, y la fuerza de unión entre el colector de corriente y la mezcla de electrodos.

Además, la presente invención proporciona una batería secundaria que incluye un colector de corriente para una batería descrita anteriormente.

La batería secundaria de acuerdo con la presente invención incluye un conjunto de electrodos que tienen una estructura en la que se repiten celdas unitarias que incluyen el electrodo positivo, el primer separador y el electrodo negativo, y el segundo separador está interpuesto entre las celdas unitarias. Uno cualquiera o más del electrodo positivo y el electrodo negativo pueden incluir una placa metálica que tiene un orificio pasante en la dirección del grosor; y un material de refuerzo poroso conductor de iones que rellena el orificio pasante de la placa metálica.

En una realización, el material de refuerzo poroso tiene una conductividad iónica de 1×10^{-4} o más de acuerdo con la Ecuación 1 en la condición de 20 °C.

El electrodo positivo y el electrodo negativo tienen respectivamente una estructura en la que una capa de mezcla de

electrodos está laminada en una superficie de un colector de corriente en una dirección orientada hacia el primer separador.

5 En una realización específica, el electrodo positivo y el electrodo negativo tienen cada uno una estructura en la que una capa de mezcla de electrodos está laminada sobre una superficie de un colector de corriente en una dirección orientada hacia el primer separador, y el colector de corriente puede incluir una placa metálica que tiene un orificio pasante en la dirección del grosor; y un material de refuerzo poroso conductor de iones que rellena el orificio pasante de la placa metálica.

10 La batería secundaria en la presente invención es, por ejemplo, una batería secundaria de litio. La batería secundaria de litio puede incluir, por ejemplo, un conjunto de electrodos descrito anteriormente; un electrolito no acuoso que impregna el conjunto de electrodos; y una carcasa de batería que contiene el conjunto de electrodos y el electrolito no acuoso.

15 El electrodo positivo tiene una estructura en la que una capa de mezcla de electrodos positivos está apilada en uno o ambos lados de un colector de corriente de electrodo positivo. Los materiales activos del electrodo positivo pueden ser cada uno independientemente un óxido que contiene litio y pueden ser iguales o diferentes. Como óxido que contiene litio puede usarse un óxido de metal de transición que contiene litio. En un ejemplo, la capa de mezcla de electrodos positivos incluye un material conductor y un polímero aglutinante además del material activo del electrodo
20 positivo y, si es necesario, puede incluir además un aditivo de electrodo positivo comúnmente usado en la técnica.

El colector de corriente usado para el electrodo positivo es un metal que tiene alta conductividad, y se puede usar cualquier metal al que se pueda unir fácilmente la suspensión de material activo del electrodo positivo y que no sea reactivo en el intervalo de voltaje del dispositivo electroquímico. Específicamente, los ejemplos no limitantes del
25 colector de corriente para el electrodo positivo incluyen aluminio, níquel o una lámina fabricada mediante una combinación de los mismos. Específicamente, el colector de corriente para el electrodo positivo está formado por componentes metálicos descritos anteriormente e incluye una placa metálica que tiene un orificio pasante en la dirección del grosor y un material de refuerzo poroso conductor de iones que rellena el orificio pasante de la placa metálica.

30 El electrodo negativo puede incluir además una capa de mezcla de electrodos negativos, y puede incluir un material de carbono, metal de litio, silicio o estaño. Cuando se usa un material de carbono como material activo del electrodo negativo, puede usarse tanto carbono poco cristalino como carbono muy cristalino. Los ejemplos representativos de carbono poco cristalino incluyen carbono blando y carbono duro. Los ejemplos representativos de carbono altamente
35 cristalino incluyen grafito natural, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono a base de brea de mesofase, micropérlas de mesocarbono, breas de mesofase y carbonos calcinados a alta temperatura tales como coques procedentes de brea de petróleo o de alquitrán de hulla.

Los ejemplos no limitantes del colector de corriente usado para el electrodo negativo incluyen cobre, oro, níquel o una lámina fabricada con una aleación de cobre o una combinación de los mismos. Además, el colector de corriente puede usarse apilando sustratos fabricados con los materiales anteriores. Específicamente, el colector de corriente para el electrodo negativo está formado por componentes metálicos descritos anteriormente e incluye una placa metálica que tiene un orificio pasante en la dirección del grosor y un material de refuerzo poroso conductor de iones que rellena el orificio pasante de la placa metálica.

45 Además, el electrodo negativo puede incluir un material conductor y un aglutinante comúnmente usado en la técnica.

El primer y segundo separadores pueden estar hechos de cualquier sustrato poroso usado en una batería secundaria de litio y, por ejemplo, puede usarse una membrana porosa a base de poliolefina o una tela no tejida, aunque la presente invención no se limita particularmente a los mismos. Los ejemplos de membrana porosa a base de poliolefina incluyen polietileno tal como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, polietileno de peso molecular ultraalto y una membrana en la que los polímeros a base de poliolefina, tales como polipropileno, polibutileno y polipenteno, se forman cada uno solos o en una mezcla de los mismos.

55 De acuerdo con una realización de la presente invención, el electrolito puede ser un electrolito no acuoso. Los ejemplos del disolvente para el electrolito no acuoso incluyen N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxifurano, 2-metil-tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster del ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metil sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éteres, pirofosfato de metilo, propionato de etilo, etc. Sin embargo, no se limita particularmente a los mismos, y pueden añadirse o restarse varios componentes de electrolitos comúnmente usados en el campo de las baterías secundarias de litio dentro de un intervalo apropiado.

65 En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle mediante los ejemplos y los dibujos.

Ejemplo 1: Fabricación del colector de corriente

5 Se formaron se formaron varios orificios pasantes de grosor en la lámina de aluminio. Una solución obtenida mezclando resina de polietileno, disolvente de metiletilcetona (MEK) y aglutinante de fluoruro de polivinilideno (PVdF) en una cantidad de 100:30:5 partes en peso reviste la superficie usando una primera raqueta, en cuyo caso la solución rellena el orificio pasante y el residuo forma una capa de revestimiento sobre la superficie de la lámina. En este momento, se usó una segunda raqueta para limpiar la capa de revestimiento restante sobre la superficie de la lámina. Cuando la capa de revestimiento residual no se eliminó suficientemente dependiendo de la viscosidad y volatilidad de
10 acuerdo con el tipo y composición de la solución de revestimiento, la capa de revestimiento residual se eliminó mediante un tercer pulido.

El colector de corriente fabricado se muestra en la figura 1. Con referencia a la figura 1, el colector de corriente tiene una estructura en la que se forman una pluralidad de orificios de tipo pasante en una placa metálica 110 hecha de una lámina de aluminio que tiene una anchura de 10 cm y una longitud de 10 cm. El orificio de tipo pasante de la placa metálica 110 está relleno con un material de refuerzo poroso 120. El material de refuerzo poroso 120 está formado por resina de polietileno.
15

Ejemplo 2: Fabricación del colector de corriente

20 Se fabricó un colector de corriente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó resina de polipropileno en lugar de resina de polietileno.

El colector de corriente fabricado se muestra en la figura 2. Con referencia a la figura 2, el colector de corriente tiene una estructura en la que se forman una pluralidad de orificios de tipo pasante en una placa metálica 210 hecha de una lámina de aluminio que tiene una anchura de 10 cm y una longitud de 10 cm. El orificio de tipo pasante de la placa metálica 210 está relleno con un material de refuerzo poroso 220. El material de refuerzo poroso 220 está formado por resina de polipropileno.
25

Ejemplo 3: Fabricación del colector de corriente

30 Se formaron se formaron varios orificios pasantes de grosor en la lámina de aluminio. Se introdujo una solución de 100:30 partes en peso de una fibra corta de polipropileno y un disolvente de metiletilcetona (MEK) en el orificio de tipo pasante de la lámina de aluminio. A continuación, se prensó y se secó. Las fibras cortas tienen un diámetro de 20 μm y un LID de aproximadamente 50.
35

Ejemplo 4: Fabricación del colector de corriente

40 Se fabricó un colector de corriente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una lámina de cobre en lugar de una lámina de aluminio.

El colector de corriente fabricado se muestra en la figura 3. Con referencia a la figura 3, el colector de corriente tiene una estructura en la que se forman una pluralidad de orificios de tipo pasante en una placa metálica 310 hecha de una lámina de cobre que tiene una anchura de 10 cm y una longitud de 10 cm. El orificio de tipo pasante de la placa metálica 310 está relleno con un material de refuerzo poroso 320. El material de refuerzo poroso 320 está formado por resina de polietileno.
45

Ejemplo comparativo 1: Fabricación del colector de corriente

50 Se formaron se formaron varios orificios pasantes de grosor en la lámina de aluminio.

Ejemplo 5: Fabricación de la batería secundaria

55 Se añadieron 100 partes en peso de NCM ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) como material activo de electrodo positivo, 1,5 partes en peso de negro de carbono (FX35, Denka) como material conductor, y 2,3 partes en peso de fluoruro de polivinilideno (KF9700, Kureha) como polímero aglutinante a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como disolvente para preparar así una suspensión de capa de mezcla de electrodos positivos. La suspensión de la capa de mezcla de electrodos positivos revistió un lado del colector de corriente de acuerdo con el Ejemplo 1 en una cantidad de carga de 640 $\text{mg}/25\text{ cm}^2$ y a continuación se secó al vacío para obtener de este modo un electrodo positivo.
60

Se añadieron 100 partes en peso de grafito artificial (GT, Zichen (China)) como material activo de electrodo negativo, 1,1 partes en peso de negro de carbono (Super-P) como material conductor, 2,2 partes en peso de estireno-butadieno y 0,7 partes en peso de carboximetilcelulosa a agua como disolvente para preparar un material activo de electrodo negativo y, a continuación, se revistió, se secó y se prensó en un lado del colector de corriente de acuerdo con el Ejemplo 4, para fabricar de este modo un electrodo negativo.
65

Por otro lado, se estiró uniaxialmente polipropileno usando un método seco para preparar un separador que tenía una estructura microporosa que tenía un punto de fusión de 165 °C y una anchura de 200 mm en un lado. Se prepara un conjunto de electrodos, y el conjunto de electrodos tiene una estructura en la que se interpone un primer separador entre un electrodo positivo y un electrodo negativo, y se posiciona un segundo separador en el lado externo del electrodo positivo y el electrodo negativo. A continuación, el conjunto de electrodos se incorporó a una carcasa de batería y se inyectó una solución electrolítica a base de carbonato de LiPF6 1 m para completar así la batería.

La estructura en sección transversal del conjunto de electrodos incluido en la batería secundaria fabricada se muestra en la figura 4. Con referencia a la figura 4, el conjunto de electrodos 400 de acuerdo con la presente invención tiene una estructura en la que se repiten celdas unitarias que incluyen los electrodos positivos 410 y 411, un primer separador 431 y electrodos negativos 420 y 421, y un segundo separador 432 está interpuesto entre las celdas unitarias.

Ejemplo experimental 1 Medición de la conductividad iónica

Se midió la conductividad iónica del material de refuerzo poroso que rellena el orificio del colector de corriente de acuerdo con el Ejemplo 1. La conductividad iónica se midió usando el método de medición de impedancia de CA de acuerdo con la temperatura después de que un electrodo de oro (Au) revistiera la parte superior del material de refuerzo poroso que rellena el orificio del colector de corriente preparado en el Ejemplo 1 en un círculo con un diámetro de 1 mm mediante método de pulverización catódica. La conductividad iónica se midió en una banda de frecuencia de 100 mHz a 0,1 hz usando un dispositivo de medición VMP3 y 4294A.

Como resultado de la medición, se confirmó que la conductividad iónica del material de refuerzo poroso que rellena el orificio del colector de corriente de acuerdo con el Ejemplo 1 era de aproximadamente $1,0 \times 10^{-3}$ S/cm.

Ejemplo Experimental 2 Evaluación de las propiedades del colector de corriente

Se aplicaron tensiones de diversos tamaños al colector de corriente preparado en el Ejemplo comparativo 1, y se evaluaron la deformación longitudinal resultante y la tensión de von Mises. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

En el caso del aluminio, se usó un módulo de Young de 70 gpa. El polipropileno (PP), uno de los materiales de refuerzo que pueden rellenar el orificio, tiene un módulo de Young de 1,5 a 2 gpa. Además, se puede usar un polímero reforzado tal como una matriz de poliéster reforzada con vidrio (17,2 gPa). En este ejemplo experimental, se usó como material de refuerzo un polímero de refuerzo cuyo módulo de Young se ajustó a 5,0 gpa.

[Tabla 1]

F_tracción (MPa)	Porosidad	Campo de desplazamiento, componente X (m)	Desplazamiento total (m)	Tensión de Von Mises (GPa)
500	0,3217	7,68E-06	7,78E-06	0,78199
1.000	0,3217	1,54E-05	1,56E-05	1,564
1.500	0,3217	2,30E-05	2,33E-05	2,346

Se aplicaron tensiones de diversos tamaños al colector de corriente preparado en el Ejemplo 1, y se evaluaron la deformación longitudinal resultante y la tensión de von Mises. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

F_tracción (MPa)	Porosidad	Campo de desplazamiento, componente X (m)	Desplazamiento total (m)	Tensión de Von Mises (GPa)
500	0,3217	6,70E-06	6,81E-06	0,51205
1.000	0,3217	1,34E-05	1,36E-05	1,0241
1.500	0,3217	2,01E-05	2,04E-05	1,5362

Se compararon los resultados de la evaluación de las propiedades físicas de los colectores de corriente preparados en el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo 1. Específicamente, la diferencia entre el valor de la propiedad física de la muestra del Ejemplo 1 y el valor de la propiedad física de la muestra del Ejemplo comparativo 1 se convirtió en un valor porcentual. Los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

Cambio de desplazamiento de x (%)	Cambio de desplazamiento total (%)	Cambio de tensión de von Mises (%)
6,70E-06	6,81E-06	0,51205
1,34E-05	1,36E-05	1,0241
2,01E-05	2,04E-05	1,5362

Con referencia a la Tabla 3, al comparar las longitudes deformadas cuando se aplica tensión, la longitud deformada de la muestra del Ejemplo 1 se redujo en aproximadamente un 10 %, en comparación con la de la muestra del Ejemplo comparativo 1. Además, al comparar las tensiones de von Mises, la tensión de von Mises de la muestra del Ejemplo 1 se redujo en aproximadamente un 35 %, en comparación con la de la muestra del Ejemplo comparativo 1.

5

<Descripción de los números de referencia>

- 100, 200, 300: colector de corriente
- 110, 210, 310: placa metálica
- 10 120, 220, 320: material de refuerzo poroso
- 400: conjunto de electrodos
- 410: colector de corriente de electrodo positivo
- 411: capa de mezcla de electrodos positivos
- 420: colector de corriente de electrodo negativo
- 15 421: capa de mezcla de electrodos negativos
- 431: primer separador
- 432: segundo separador

REIVINDICACIONES

1. Un colector de corriente (100, 200, 300) para una batería, que comprende:

- 5 una placa metálica (110, 210, 310) que tiene una pluralidad de orificios pasantes en la dirección del grosor; y un material de refuerzo poroso (120, 220, 320) que rellena al menos uno de la pluralidad de orificios pasantes, en donde el material de refuerzo poroso incluye al menos uno de polietileno (PE), polipropileno (PP), metacrilato de polimetilo (PMMA), fluoruro de polivinilideno (PVdF), carboximetilcelulosa (CMC), resina epoxi y resina de uretano,
- 10 en donde el material de refuerzo poroso (120, 220, 320) comprende además una sal de litio, y en donde la sal de litio contiene Li⁺ como cationes, y contiene uno o más aniones seleccionados del grupo que consiste en Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AlO₄⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ y (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻, y
- 15 en donde el material de refuerzo poroso (120, 220, 320) tiene una conductividad iónica de 1 x 10⁻¹⁰ S/cm o más a 20 °C, calculándose dicha conductividad iónica de acuerdo con la ecuación 1:

[Ecuación 1]

$$\sigma = t / (R b * A)$$

en donde, σ representa la conductividad iónica (S/cm) del material de refuerzo poroso, t representa el grosor del material de refuerzo poroso, Rb representa la resistencia aparente del material de refuerzo poroso obtenida del espectro de impedancia, y A representa el área del material de refuerzo poroso.

2. El colector de corriente (100, 200, 300) de la reivindicación 1, en donde una relación de área de los orificios pasantes en una superficie de la placa metálica (110, 210, 310) está en el intervalo del 10 al 90 %.

3. El colector de corriente (100, 200, 300) de la reivindicación 1, en donde el material de refuerzo poroso (120, 220, 320) contiene al menos un tipo de primeras partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-a}La_aZr_{1-b}Ti_bO₃ (PLZT, aquí, 0<a<1, 0<b<1), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), hafnia (HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ y SiC.

4. El colector de corriente (100, 200, 300) de la reivindicación 3, en donde el material de refuerzo poroso (120, 220, 320) contiene además al menos una de segundas partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en fosfato de litio (Li₃PO₄), fosfato de litio y titanio (Li_cTi_d(PO₄)₃, 0<c<2, 0<d<3), fosfato de litio, aluminio y titanio (Li_aAl_bTi_c(PO₄)₃, 0<a<2, 0<b<1, 0<c<3), (LiAlTiP)_aO_b (0<a<4, 0<b<13), titanato de litio y lantano (Li_aLa_bTiO₃, 0<a<2, 0<b<3), tiosulfato de litio y germanio (Li_aGe_bP_cS_d, 0<a<4, 0<b<1, 0<c<1, 0<d<5), nitruro de litio (Li_aN_b, 0<a<4, 0<b<2), Li_aSi_bS_c (0<a<3, 0<b<2, 0<c<4) y Li_aP_bS_c (0<a<3, 0<b<3, 0<c<7).

5. El colector de corriente (100, 200, 300) de la reivindicación 1, en donde el material de refuerzo poroso (120, 220, 320) comprende fibras que tienen un diámetro de 5 a 50 μ m y un LID de 20 o más dispersadas en las mismas, en donde L es la longitud de la fibra y D es el diámetro de la fibra.

6. Una batería secundaria que comprende un conjunto de electrodos (400) que tiene una pluralidad de celdas unitarias, en donde cada una de las celdas unitarias incluye un electrodo positivo, un primer separador (431) y un electrodo negativo en el orden indicado, y un segundo separador (432) está interpuesto entre las celdas unitarias,

en donde al menos uno del electrodo positivo (410) o el electrodo negativo (420) comprende un colector de corriente de acuerdo con la reivindicación 1,

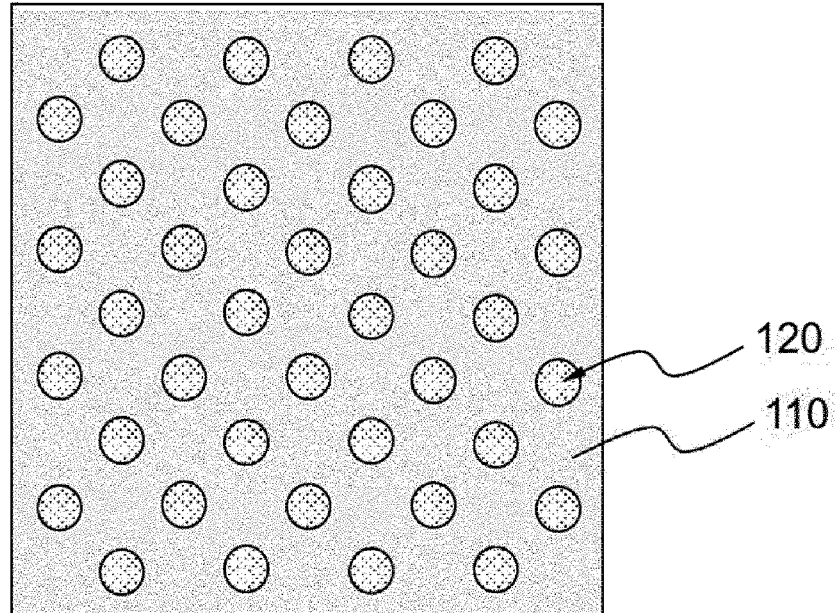
en donde el electrodo positivo (410) y el electrodo negativo (420) tienen cada uno una estructura en la que una capa de mezcla de electrodos está laminada en una superficie del colector de corriente en una dirección orientada hacia el primer separador (431).

7. La batería secundaria de la reivindicación 6, en donde el electrodo positivo (410) y el electrodo negativo (420) tienen cada uno un colector de corriente (100, 200, 300) y una capa de mezcla de electrodos (411, 421) dispuesta entre el colector de corriente (100, 200, 300) y el primer separador (431).

8. La batería secundaria de la reivindicación 6, en donde el electrodo positivo y el electrodo negativo tienen cada uno un colector de corriente (100, 200, 300) y una capa de mezcla de electrodos (411, 421) dispuesta entre el colector de corriente (100, 200, 300) y el primer separador (431), y en donde el colector de corriente (100, 200, 300) incluye: una placa metálica (110, 210, 310) que tiene una pluralidad de orificios pasantes en la dirección del grosor; y un material de refuerzo poroso (120, 220, 320) que rellena al menos uno de los orificios pasantes.

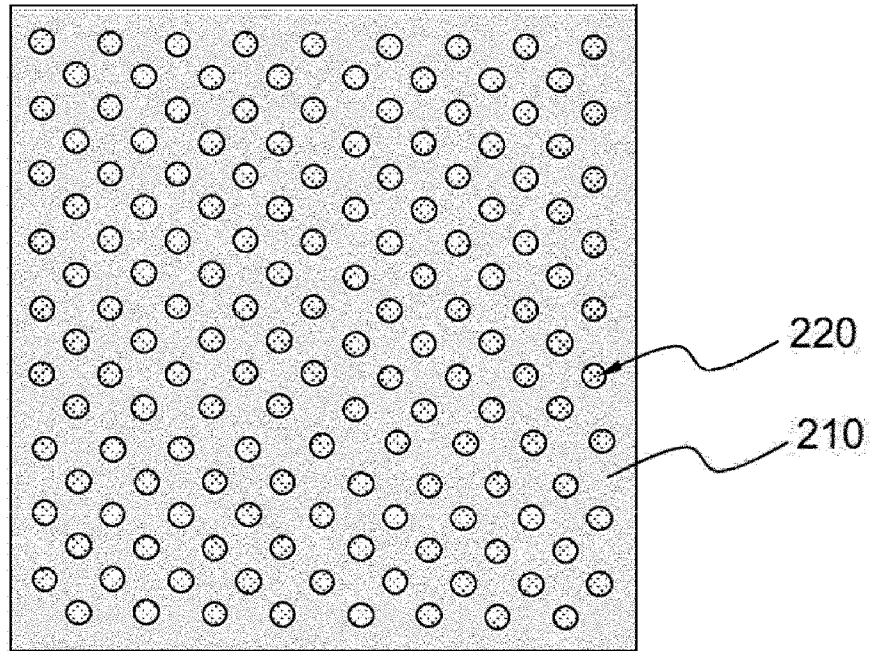
【FIG. 1】

100



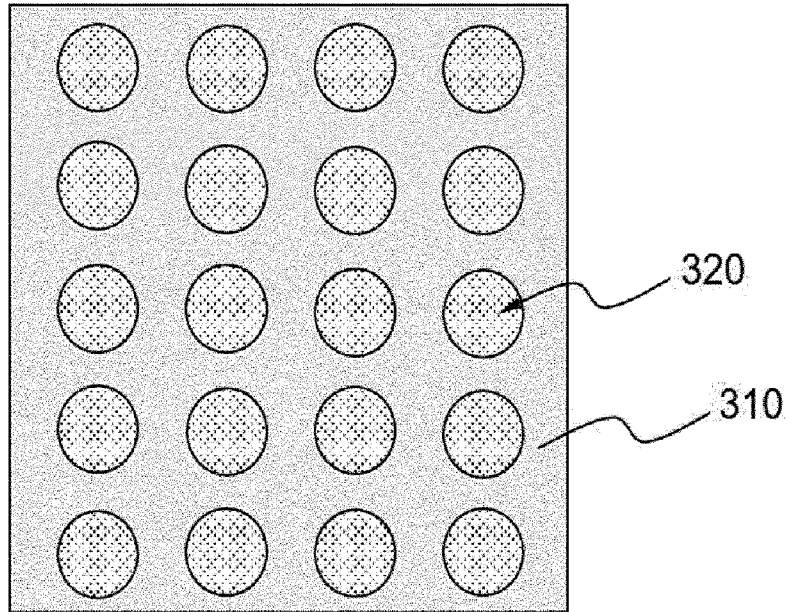
[FIG. 2]

200



【FIG. 3】

300



【FIG. 4】

400

