

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 009**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2019** **E 19188598 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023** **EP 3641022**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una célula de iones de litio**

30 Prioridad:

18.09.2018 DE 102018215808

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

03.06.2024

73 Titular/es:

VOLKSWAGEN AG (100.0%)
Berliner Ring 2
38440 Wolfsburg, DE

72 Inventor/es:

JOCHLER, ENRICA y
WEBER, DOMINIK ALEXANDER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 971 009 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

Procedimiento para la producción de una célula de iones de litio

- 5 La invención se refiere a un procedimiento con las características del concepto genérico de la reivindicación 1.

En la producción de un cátodo y un ánodo, el material para el ánodo y el cátodo se mezcla con aditivos, por ejemplo aglutinantes y sales conductoras, para dar una pasta fina. Esta pasta se denomina "slurry" en inglés. Después se trasladan una lámina de aluminio para el cátodo y una lámina de cobre para el ánodo a una planta de revestimiento, que aplica sobre la lámina la suspensión catódica y la suspensión anódica, es decir, el correspondiente material. Cuando las láminas están provistas de la suspensión catódica, o bien la suspensión anódica, por ambos lados, y la suspensión catódica, o bien la suspensión anódica se seca, se efectúa el denominado calandrado, es decir, la compresión del material activo ahora desecado sobre las láminas. A tal efecto, las láminas revestidas se comprimen, a modo de ejemplo, entre dos rodillos.

Por el documento DE 10 2014 222 664 A1 se conoce un procedimiento para la producción del cátodo y/o ánodo de una célula de iones de litio. A este respecto se mezclan un polvo de material activo, un aditivo conductor eléctrico en forma de polvo y un aglutinante de electrodo utilizando un disolvente soporte para dar una masa de revestimiento. La masa de revestimiento se aplica sobre una lámina de descarga de corriente, después se elimina el disolvente. Antes del mezclado, un aditivo conductor se somete a una oxidación de superficie. En este caso se puede emplear como disolvente N-metil-2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona o acetona o agua. Como agente aglutinante se puede emplear fluoruro de polivinilideno (PVDF) o PVDF-hexafluoropropeno (HFP) menos copolímero. A este respecto se disuelve un aglutinante pulverulento (por ejemplo PVDF) en el disolvente orgánico. La disolución aglutinante se mezcla con material activo catódico y aditivos conductores, por ejemplo grafito u hollín conductor, hasta que se produce una suspensión catódica homogénea. Por medio del procedimiento de racleado o inyección, la suspensión se aplica sobre una lámina soporte, por ejemplo aluminio, y se seca en el horno de secado, por ejemplo 2 horas a 120° Celsius, hasta que los componentes líquidos del disolvente se evaporan del revestimiento. El electrodo desecado se compacta y se monta contra un correspondiente ánodo junto con una capa separadora y un electrolito para dar una célula de batería de iones de litio.

El empleo de tales disolventes orgánicos, como por ejemplo N-metilpirrolidona (NMP) no es óptimo. Los inconvenientes de este procedimiento son que el disolvente NMP es dañino para la fertilidad y la reproducción. Se debe cumplir una concentración correspondientemente máxima en el puesto de trabajo y se requieren medidas de protección respiratoria apropiadas en el procesamiento. Además, NMP se debe reciclar a partir del gas de secado caliente cuando se secan los electrodos húmedos. Es necesaria una instalación de recirculación de disolvente muy costosa. NMP es inflamable, por lo cual la instalación de secado debe estar protegida frente a explosión.

Por lo tanto, el objetivo es encontrar un disolvente alternativo que no sea perjudicial para la salud y sea conveniente en su adquisición, así como en el diseño de instalación. La producción de la suspensión a base de agua representa una posible solución.

No obstante, el procesamiento de una suspensión con material activo catódico, especial material catódico que contiene níquel, en especial el material activo catódico con la fórmula $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ con $x = 0,33 \dots 0,98$, $y = 0,01 \dots 0,33$, $z = 0,01 \dots 0,33$ (abreviado NMC) representa un desafío. El valor de pH de una suspensión de NMC es muy elevado. Según proporción de níquel en el material, el valor de pH se sitúa entre 10 en el caso de $\text{LiNi}_{0,33}\text{CoMn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ y 12,3 en el caso de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$. Un valor de pH en el intervalo alcalino $> 8,5$ puede llevar a una corrosión del elemento de descarga de aluminio, lo que tiene por consecuencia un aumento de la resistencia interna. Por lo tanto, es necesaria una protección del elemento de descarga de aluminio frente a la corrosión debida al medio alcalino.

Por el documento US 5,518,839 A se conoce una célula electroquímica con un colector de corriente de aluminio revestido con níquel. La célula electroquímica está formada como batería de producto sólido. El electrolito está formado por una red polimérica. Un colector de corriente presenta una lámina de aluminio corroída, que está provista de un revestimiento fino de un metal, a modo de ejemplo níquel, que es más resistente contra la corrosión que el aluminio. La lámina de aluminio se dota de la resistencia a la corrosión mediante enchapado galvánico. Alternativamente, se puede emplear un soporte polimérico para aplicar el metal sobre la capa de aluminio, seguido de la eliminación del polímero mediante volatilización.

Por el documento US 5,578,399 A se conoce un colector de corriente que comprende una lámina de aluminio o cobre que está revestida con una capa de polímero endurecido, que está exenta de orificios para la estabilidad frente a la corrosión. Sobre la lámina de aluminio o cobre se aplica una capa polimérica endurecida, conductiva. Entre el ánodo y el cátodo está dispuesto un electrolito polimérico. En posición adyacente al ánodo, o bien al cátodo, sobre un lado opuesto al electrolito polimérico está presente un colector de corriente, que presenta una capa metálica de aluminio o cobre. Sobre un lado de la capa metálica frente al cátodo o al ánodo, el revestimiento de polímero endurecido se aplica en una cantidad que es eficaz para evitar la corrosión entre el cátodo o el ánodo o de la capa metálica. Esta capa polimérica es conductiva, está exenta de poros y se adhiere a la capa metálica. La capa metálica se reviste con al menos un monómero o prepolímero, que puede formar un polímero en el endurecimiento. La capa metálica comprende

una cantidad de material conductivo tal que el revestimiento presenta una conductividad eléctrica de al menos 1 S cm^{-1} .

En la publicación "Ambient-Air Stable Lithiated Anode for Rechargeable Li-Ion Batteries with High Energy Density" <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.6b03655> se describe una estructura en la que se aplica una capa polimérica sobre una capa de litio, que se encuentra sobre una lámina de cobre. La capa polimérica protege al litio, sensible, frente a oxígeno y humedad y es químicamente estable frente a materiales activos. Los materiales activos (grafito, SiOx) están dispersados en una suspensión y se aplican sobre el litio recubierto de polímero, para producir un electrodo. En la célula de batería acabada, la capa protectora se disuelve y el litio y la estructura de grafito o de silicio se almacenan (Li_xSi o Li_xC), mediante lo cual se obtiene una prelitación. Este procedimiento se aplica solo para el lado anódico de una célula de batería.

Por lo tanto, la invención toma como base la tarea de mejorar el procedimiento.

Esta tarea que motiva la invención se soluciona ahora mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1.

El procedimiento se refiere a la producción de una célula de iones de litio, aplicándose sobre una

lámina de aluminio una capa polimérica, aplicándose sobre la lámina de aluminio revestida con una capa polimérica (2) una suspensión catódica que contiene níquel, siendo química y mecánicamente estable esta producción de electrodos, secándose la suspensión catódica húmeda, caracterizado por que para la suspensión catódica (3) se emplea agua como disolvente, disolviéndose la capa polimérica (2) durante la formación de la célula de iones de litio, es decir, en un primer paso de una secuencia carga-descarga. Según la invención, ahora es ventajoso que para la suspensión catódica se emplee agua como disolvente. El empleo de agua como disolvente en la producción de la suspensión catódica tiene la ventaja de reducir los costes. Esto se refiere tanto a los costes de inversión como a los costes de funcionamiento. Se suprimen plantas protegidas frente a explosión para la recirculación de disolvente si no se emplean disolventes orgánicos, como N-metil-2-pirrolidona. El agua es más conveniente que la N-metil-2-pirrolidona. El agua es respetuosa con el medio ambiente y no es perjudicial para la salud en comparación con la N-metil-2-pirrolidona. El procedimiento es sencillo de realizar, ya que la capa polimérica se disuelve durante la formación de la célula de batería de iones de litio. La formación designa el primer paso de una secuencia carga-descarga de la batería y tiene lugar como parte del proceso de producción de fábrica en plantas especiales. La formación tiene lugar tras la fabricación mecánica de la batería.

No es necesario el empleo de otras sustancias cuando la capa polimérica se disuelve debido a la inestabilidad química frente al electrolito de la batería. La capa polimérica se disuelve durante la primera carga de la célula de batería de iones de litio.

Como electrolito se puede emplear una disolución anhidra, en la que una sal de litio está disuelta en una mezcla de disolventes orgánicos. El electrolito representa el transporte de iones de litio entre los electrodos. La sal conductora se puede presentar en diferentes concentraciones, por ejemplo 1 a 5 mol. Son ejemplos de sales conductoras hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) y tetrafluoroborato de litio (LiBF_4). Los requisitos en el disolvente son un buen poder de disolución, un bajo punto de fusión, un elevado punto de inflamación y un elevado punto de ebullición. Un disolvente en sí mismo no cumple estos requisitos, por lo cual se emplea habitualmente una mezcla de al menos dos disolventes. Como disolvente se emplean en especial carbonatos. Como electrolito se puede emplear en especial un electrolito en el que 1 mol de LiPF_6 está disuelto en EC : DMC : DEC en relación 1 : 1 : 1.

En especial con respecto a aplicaciones en el sector del automóvil es ventajoso que la suspensión catódica presente un material activo catódico con la fórmula $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ con $x = 0,33 \dots 0,98$, $y = 0,01 \dots 0,33$, $z = 0,01 \dots 0,33$. Estos materiales activos catódicos han dado buen resultado en el sector del automóvil. La célula de iones de litio se puede emplear en especial como parte de una batería de tracción de un vehículo de motor.

Se da un procedimiento sencillo de realizar efectuándose la aplicación de revestimiento de la capa polimérica se efectúa por medio de un procedimiento de racleado o inyección de una pasta líquida.

Se realiza otro procedimiento para la aplicación de una capa polimérica uniforme y correspondientemente fina generándose la aplicación del revestimiento de la capa polimérica por medio de Spin Coating. Spin-Coating también se puede denominar revestimiento por rotación. Se aplica una disolución polimérica líquida en la zona de un eje de rotación sobre la lámina de aluminio. La lámina de aluminio se hace girar alrededor del eje de rotación. En función de la viscosidad de la disolución polimérica y la velocidad de rotación se efectúa la difusión de la disolución polimérica sobre la lámina de aluminio.

La aplicación de revestimiento se forma preferentemente de modo que la capa polimérica presenta un grosor entre 1 nm y $50 \mu\text{m}$. A este respecto, por una parte se obtiene una corrección frente a corrosión y por otra parte se asegura que la capa polimérica se disuelva durante la formación de la célula.

Son materiales preferentes para la capa polimérica PMMA (polimetilmetacrilato), PAA (ácido poliacrílico), PAMA (poliacrilmetacrilato) o PPC (polipropilencarbonato).

5 La adherencia física del revestimiento al elemento de descarga, es decir, en este caso a la lámina de aluminio, se refuerza además mediante un paso de calandrado, prensándose el revestimiento catódico seco y la capa polimérica sobre la lámina de aluminio.

10 Existe un gran número de posibilidades para configurar y perfeccionar el procedimiento según la invención de manera ventajosa. Para ello se puede remitir a la reivindicación dependiente de la reivindicación 1. En lo sucesivo se explica más detalladamente una configuración preferente de la invención por medio del dibujo y de la correspondiente descripción. En el dibujo muestra:

la Fig. 1 un electrodo de una célula de batería de iones de litio antes de una primera carga,

15 la Fig. 2 una vista en corte de una célula de batería de iones de litio antes de una primera carga,

la Fig. 3 un corte a través de la célula de batería según una primera carga, habiéndose disuelto una capa polimérica.

20 En la Fig. 1 se representa un electrodo de una célula de iones de litio con una lámina de aluminio 1, que está revestida con una capa polimérica 2. Sobre la capa polimérica 2 se ha aplicado y secado una suspensión catódica 3. La aplicación por revestimiento se puede efectuar por medio de un procedimiento de racleado o inyección de una pasta líquida. Además, se puede generar un revestimiento por medio de Spin Coating, o bien un procedimiento de revestimiento por rotación. El revestimiento polimérico 2 puede tener algunos nm a algunos μm de grosor. Como polímero se puede emplear PMMA (polimetilmetacrilato), PAA (ácido poliacrílico), PAMA (poliacrilmetacrilato) o PPC (polipropilencarbonato).

30 Sobre la lámina de aluminio 1 revestida se aplica una suspensión catódica 3 que contiene níquel. En este caso, se puede aplicar en especial un material activo catódico con la fórmula $\text{LiNi}_x\text{MnyCo}_z\text{O}_2$ mi $x = 0,33...0,98$, $y = 0,01...0,33$, $z = 0,01...0,33$ a base de agua. Este material activo catódico se abrevia como NMC en lo sucesivo. El material activo catódico emplea un disolvente a base de agua. Este material activo catódico a base de agua se puede aplicar por medio de un procedimiento de racleado o inyección. Este revestimiento polimérico 2 sobre la lámina de aluminio 1 protege ante la corrosión de la lámina de aluminio 1 en el medio de suspensión alcalino. La capa polimérica 2 presenta una estabilidad frente a un valor de pH de 11 de la suspensión de NMC 3. El electrodo húmedo se seca en especial

35 en un horno de secado, de modo que los componentes líquidos, es decir, en este caso el agua, se pueden evaporar. Durante este paso de procedimiento de producción de electrodo, la capa polimérica 2 es estable. La lámina de aluminio 1 sirve como elemento de descarga. La lámina de aluminio 1, la capa polimérica 2 y el revestimiento catódico 3 forman el electrodo, es decir, el cátodo de la célula de iones de litio.

40 En la Fig. 2 y 3 se representa ahora una correspondiente célula de batería de iones de litio. En este caso se representan varias capas, es decir, por una parte la lámina de aluminio 1, la capa polimérica 2 (solo la Fig. 2), la capa catódica 3, un electrolito 4, una capa anódica 5 y una lámina de cobre 6.

45 Durante el contacto con el electrolito 4, o bien durante la formación, ahora se disuelve la capa polimérica 2 (véase la Fig. 3). En especial, durante la primera carga de la célula de batería de iones de litio, la capa polimérica 2 se disuelve sobre la lámina de aluminio 1. La capa polimérica 2 disuelta no tiene ninguna influencia negativa sobre la adherencia del revestimiento catódico 3 sobre la lámina de aluminio 1. Los componentes poliméricos 7 disueltos pueden favorecer incluso la adherencia. La adherencia física del revestimiento al elemento de descarga, es decir, en este caso a la lámina de aluminio 1, se refuerza además mediante un paso de calandrado, prensándose el revestimiento catódico 3 seco y el polímero 2 sobre la lámina de aluminio 1.

50 El revestimiento polimérico 2 es química y mecánicamente estable durante la producción del electrodo. El revestimiento polimérico 2 se disuelve en una célula de batería de iones litio acabada. Tras la disolución de la capa polimérica 2, los componentes poliméricos 7 disueltos pasan a la matriz de revestimiento catódico 3. En la Fig. 3 están presentes correspondientes componentes poliméricos 7 disueltos en el revestimiento catódico 3. La disolución se puede efectuar debido a la inestabilidad química frente al electrolito 4 de la batería. La lámina de aluminio 1 está protegida ante corrosión debida al elevado valor de pH en la suspensión basada en agua que contiene NMC. La suspensión que contiene NMC es alcalina. El empleo de agua como disolvente para la producción de la suspensión catódica ahorra costes, es decir, tanto costes de inversión como costes de funcionamiento. Se suprimen plantas protegidas frente a explosión para la recirculación de disolvente si no se emplean disolventes orgánicos, como N-metil-2-pirrolidona,. El agua es más conveniente que la N-metil-2-pirrolidona. El agua como disolvente es respetuosa con el medio ambiente y no es perjudicial para la salud en comparación con la N-metil-2-pirrolidona.

65 El procedimiento descrito es apropiado tanto para células de batería de iones de litio que se emplean en vehículos de motor como en los sectores móviles y de consumo.

LISTA DE SIGNOS DE REFERENCIA

	1	Lámina de aluminio
5	2	Capa polimérica
	3	Revestimiento catódico/suspensión catódica
	4	Electrolito
10	5	Revestimiento anódico
	6	Rollo de cobre
15	7	Componentes poliméricos disueltos

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una célula de iones de litio, aplicándose sobre una lámina de aluminio (1) una capa polimérica (2), aplicándose sobre la lámina de aluminio (1) revestida con una capa polimérica (2) una suspensión catódica (3) que contiene níquel, siendo la capa polimérica (2) química y mecánicamente estable esta producción de electrodos, secándose la suspensión catódica (3) húmeda, **caracterizado por que** para la suspensión catódica (3) se emplea agua como disolvente, disolviéndose la capa polimérica (2) durante la formación de la célula de iones de litio, es decir, en un primer paso de una secuencia carga-descarga.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la capa polimérica (2) se disuelve debido a la inestabilidad química frente al electrolito (4) de la batería.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** como electrolito (4) se emplea una disolución anhidra, en la que está disuelta una sal de litio en una mezcla de disolventes orgánicos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la capa polimérica (2) se disuelve durante la primera carga de la célula de iones de litio.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la suspensión catódica (3) presenta un material activo catódico con la fórmula LiNixMnyCozO2 con $x = 0,33 \dots 0,98$, $y = 0,01 \dots 0,33$, $z = 0,01 \dots 0,33$.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la aplicación de revestimiento de la capa polimérica (2) se efectúa por medio de un procedimiento de racleado o inyección de una pasta líquida.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la aplicación de revestimiento de la capa polimérica (2) se efectúa por medio de revestimiento por rotación (Spin Coating).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la capa polimérica (2) presenta un grosor entre 1 nm y 50 μm .
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** como capa polimérica (2) se emplea PMMA (polimetilmetacrilato), PAA (ácido poliacrílico), PAMA (polimetilmetacrilato) o PPC (polipropilencarbonato).
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** como el revestimiento catódico (3) seco y la capa polimérica (2) se presan sobre la lámina de aluminio (1).
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la célula de iones de litio se emplea como batería de tracción de un vehículo de motor.

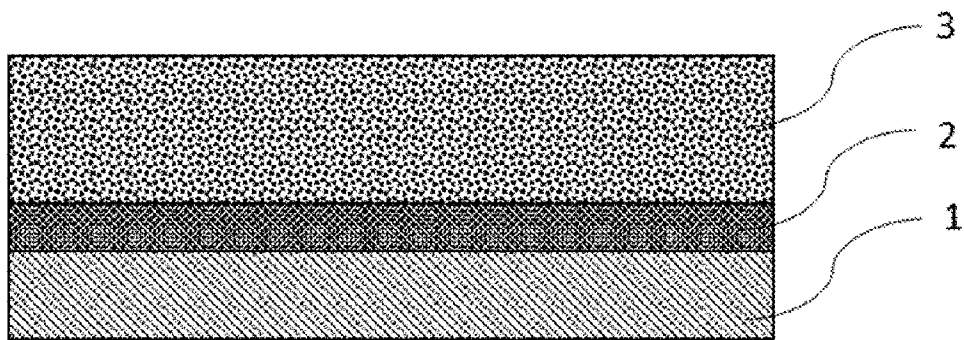


Fig. 1

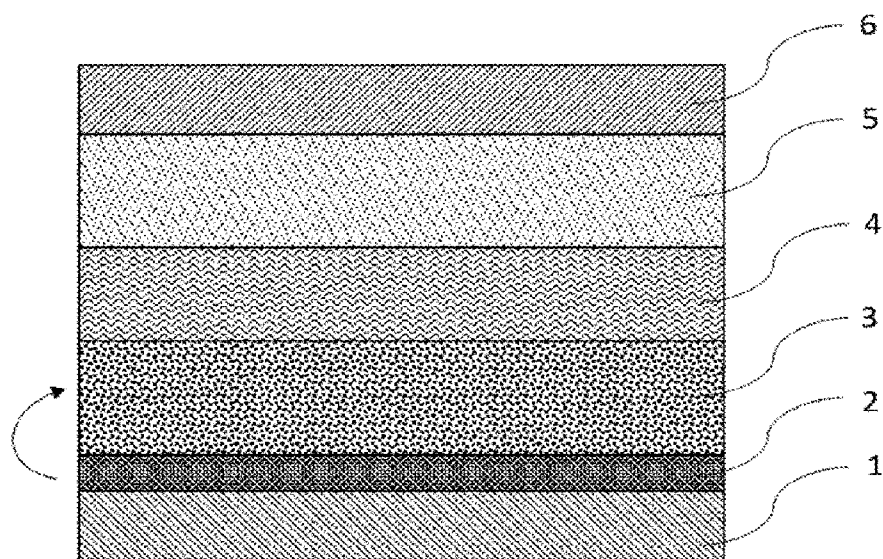


Fig. 2

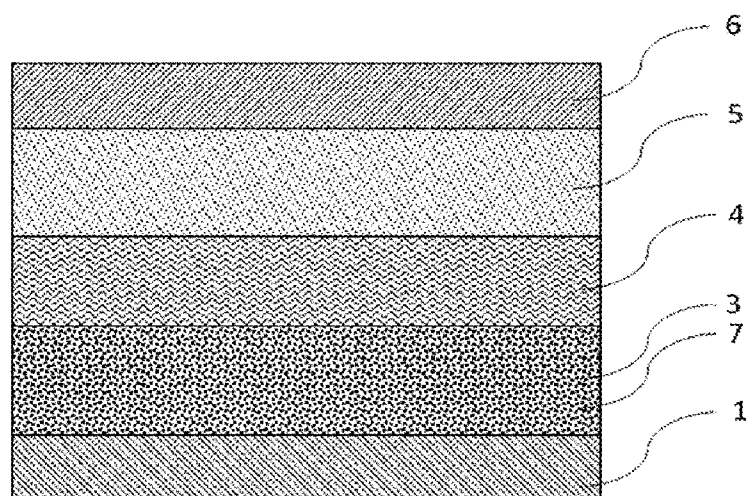


Fig. 3