

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 996 935**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2019 PCT/KR2019/009574**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2020 WO20032471**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2019 E 19846618 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2024 EP 3826088**

54 Título: **Electrodo para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

08.08.2018 KR 20180092536

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2025

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**PARK, JUN-SOO y
JUNG, BUM-YOUNG**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 996 935 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 secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 **Sector de la técnica**

La presente solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0092536, presentada el 8 de agosto de 2018 en la República de Corea. La presente invención se refiere a un electrodo para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo. Más particularmente, la presente invención se refiere a un electrodo para una batería secundaria de litio, que puede proporcionar una seguridad mejorada contra la penetración de clavos, y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Estado de la técnica

Se requiere que las baterías secundarias de litio para los vehículos desarrollados recientemente tengan una alta densidad de energía y una alta salida. Sin embargo, el desarrollo de baterías secundarias de litio hacia una densidad de energía y una salida altas causa la degradación de la seguridad de la batería. Adicionalmente, como las baterías secundarias de litio tienen cada vez más demanda, ha aumentado significativamente la necesidad de seguridad. Particularmente, cuando un impacto externo o una deformación de apariencia incide en un grupo de baterías, puede generarse una explosión de los dispositivos manuales, tales como los vehículos. Así, la seguridad contra la penetración se ha considerado como un elemento importante entre los elementos de evaluación para la seguridad de las baterías secundarias de litio para vehículos, y se han hecho muchos intentos para mejorar esto.

Particularmente, se sabe que una explosión causada por penetración de clavos resulta del calentamiento IR local debido a la corriente de cortocircuito obtenida del contacto entre un clavo y un colector de corriente de electrodo, o entre una capa de material activo de electrodo y un colector de corriente de electrodo.

Para resolver el problema relacionado con tal seguridad contra la penetración de clavos, es importante aumentar la resistencia interfacial entre una capa de material activo de electrodo y un colector de corriente de electrodo. Esto se debe a que circula corriente de alto régimen debido a un cortocircuito causado por la penetración de clavos y se transportan electrones desde un material activo de electrodo hasta un colector de corriente de electrodo y un clavo en ese momento. En este contexto, cuando se aumenta la resistencia, se reduce la corriente de cortocircuito de la penetración de clavos y, así, puede reducirse el calentamiento IR.

El documento KR 2018 0027953 A divulga un electrodo que tiene una capa de revestimiento.

Objeto de la invención**Problema técnico**

La presente invención está diseñada para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por lo tanto, la presente invención está dirigida a proporcionar un electrodo para una batería secundaria de litio, que puede proporcionar una seguridad mejorada contra la penetración de clavos, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Solución técnica

Según la realización de la presente invención, se proporciona un electrodo para una batería secundaria de litio, como se define en el conjunto de reivindicaciones adjunto, incluyendo el electrodo: un colector de corriente de electrodo; una capa de revestimiento de imprimación dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo y que incluye un aglutinante y un material conductor; y una capa de material activo de electrodo dispuesta sobre la capa de revestimiento de imprimación, en el que el aglutinante incluye poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) que contiene unidades repetitivas derivadas del fluoruro de vinilideno (VDF) y unidades repetitivas derivadas del hexafluoropropileno (HFP), el contenido de unidades repetitivas derivadas del HFP en el PVDF-HFP es del 2 al 13 % en peso, y la capa de revestimiento de imprimación tiene un grosor de 0,8 a 5 µm, y en el que la capa de revestimiento de imprimación incluye el aglutinante en una cantidad de 10 a 80 partes en peso basándose en 100 partes en peso del material conductor.

Según otra realización de la presente invención, se proporciona el electrodo para una batería secundaria de litio como se define en la realización anterior, en el que la capa de revestimiento de imprimación incluye el aglutinante en una cantidad de 35 a 65 partes en peso basándose en 100 partes en peso del material conductor.

Según otra realización de la presente invención, se proporciona el electrodo para una batería secundaria de litio, como se define en una cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que el contenido de unidades repetitivas derivadas del HFP en el polímero de PVDF-HFP es del 3 al 10 % en peso.

Según otra realización de la presente invención, se proporciona el electrodo para una batería secundaria de litio, como se define en una cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que la capa de revestimiento de imprimación tiene un grosor de 1 a 2 μm .

5 Según otra realización de la presente invención, se proporciona el electrodo para una batería secundaria de litio, como se define en una cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que la capa de revestimiento de imprimación tiene un grosor correspondiente de 0,01 a 0,05 veces el grosor de la capa de material activo de electrodo.

10 Según otra realización de la presente invención, se proporciona el electrodo para una batería secundaria de litio, como se define en la realización anterior, en el que la capa de revestimiento de imprimación tiene un grosor correspondiente de 0,01 a 0,03 veces el grosor de la capa de material activo de electrodo.

15 Según otra realización de la presente invención, se proporciona el electrodo para una batería secundaria de litio, como se define en una cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que el aglutinante incluye PVDF-HFP en una cantidad del 50 % en peso, o más, basándose en el 100 % en peso del aglutinante.

20 Según otra realización de la presente invención, se proporciona el electrodo para una batería secundaria de litio, como se define en una cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que la capa de material activo de electrodo incluye un aglutinante de electrodo, y se usa PVDF-HFP en una cantidad del 5 % en peso, o menos, basándose en el 100 % en peso del aglutinante de electrodo.

25 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en la que el electrodo positivo o el electrodo negativo es el electrodo como se define en una cualquiera de las realizaciones anteriores.

Efectos ventajosos

30 El electrodo para una batería secundaria de litio, según una realización de la presente invención, incluye una capa de revestimiento de imprimación, que incluye PVDF-HFP como aglutinante y un material conductor, interpuesta entre el colector de corriente de electrodo y la capa de material activo de electrodo, y se puede aumentar así la resistencia interfacial entre el colector de corriente de electrodo y la capa de material activo de electrodo, y reducir la cantidad de corriente de cortocircuito que circula a través de un clavo, incluso cuando ocurre una penetración de clavos, y se puede mejorar así finalmente la seguridad de una batería.

35 Adicionalmente, el HFP contenido en el PVDF-HFP mejora la seguridad térmica del aglutinante, y se puede reducir así la temperatura en la batería causada por el calentamiento IR.

Descripción de las figuras

40 Las figuras que se acompañan ilustran una realización preferida de la presente invención y, junto con la divulgación anterior, sirven para proporcionar una comprensión adicional de las características técnicas de la presente invención y, así, la presente invención no se ha de interpretar como que está limitada a la figura.

45 La figura 1 es una vista esquemática que ilustra la estructura del electrodo para una batería secundaria de litio, según una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

50 En lo sucesivo, las realizaciones preferidas de la presente invención se describirán con detalle haciendo referencia a las figuras que se acompañan. Antes de la descripción, se debe entender que los términos que se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no se deben interpretar como limitados a significados generales y de diccionario, sino interpretar basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente invención en base al principio de que se permite que el inventor defina términos apropiadamente para una mejor explicación.

60 Por lo tanto, la descripción propuesta en este documento es únicamente un ejemplo preferible con el fin de ilustrar solamente, no destinada a limitar el alcance de la invención, de manera que se debe entender que se podrían realizar en la misma otras modificaciones sin salirse del alcance de la invención.

65 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo negativo 100 para una batería secundaria de litio, como se muestra en la figura 1. El electrodo negativo 100 para una batería secundaria de litio incluye: un colector de corriente de electrodo 10; una capa de revestimiento de imprimación 20 dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo y que contiene un aglutinante y un material conductor; y una capa de material activo de electrodo 30 dispuesta sobre la capa de revestimiento de imprimación.

Según una realización de la presente invención, el colector de corriente de electrodo 10 no está particularmente limitado, siempre que tenga una conductividad que no cause ningún cambio químico en una batería. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo que se puede usar incluye cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata, etc., aleación de aluminio-cadmio, o similar.

El grosor del colector de corriente de electrodo no está particularmente limitado, sino que puede ser de 3 a 500 μm , como se aplica convencionalmente en la técnica.

Según una realización de la presente invención, la capa de revestimiento de imprimación 20 puede incluir, como aglutinante, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) que contiene unidades repetitivas derivadas del fluoruro de vinilideno (VDF) y unidades repetitivas derivadas del hexafluoropropileno (HFP). Según una realización de la presente invención, el contenido de PVDF-HFP puede ser del 50 % en peso, o más, el 80 % en peso, o más, el 90 % en peso, o más, o el 99 % en peso, o más, basándose en el 100 % en peso del aglutinante.

El HFP contenido en el PVDF-HFP muestra característicamente un aumento de la absorbibilidad para un electrolito orgánico y, así, el grado de dilatación del aglutinante de PVDF-HFP se puede controlar dependiendo del contenido de HFP. Es decir, a medida que aumenta el contenido de HFP, aumenta también la dilatación del aglutinante de PVDF-HFP.

Cuando se usa PVDF-HFP como un aglutinante contenido en la capa de material activo de electrodo, pueden degradarse las características del ciclo y puede degradarse la dilatación de una batería, lo que causa la degradación del comportamiento de la batería. Al contrario, en la presente invención, la capa de revestimiento de imprimación incluye PVDF-HFP como aglutinante, en vez de la capa de material activo de electrodo, así, no es problemático el efecto secundario anteriormente mencionado.

En otras palabras, la capa de revestimiento de imprimación que incluye PVDF-HFP como aglutinante está dispuesta entre el colector de corriente de electrodo y la capa de material activo de electrodo, y se puede aumentar así la resistencia interfacial entre el colector de corriente de electrodo y la capa de material activo de electrodo, al tiempo que no afecta sustancialmente a la dilatación de todo el electrodo. Como consecuencia, incluso cuando ocurre una penetración de clavos, es posible reducir la cantidad de corriente de cortocircuito que circula en el clavo, mejorando por ello finalmente la seguridad de la batería.

Adicionalmente, el HFP mejora la seguridad térmica del aglutinante, y se puede reducir así la temperatura en la batería causada por el calentamiento IR.

Por estas razones, según la presente invención, la capa de revestimiento de imprimación dispuesta entre el colector de corriente de electrodo y la capa de material activo de electrodo incluye aglutinante de PVDF-HFP que contiene unidades repetitivas derivadas del HFP en una cantidad del 2 al 13 % en peso, particularmente del 3 al 10 % en peso, y más particularmente del 3 al 7 % en peso. Cuando el contenido de las unidades repetitivas derivadas del HFP es menor que el 2 % en peso, el aglutinante puede no dilatarse suficientemente con HFP y no puede garantizarse suficientemente la seguridad térmica. Cuando el contenido de HFP es mayor que el 13 % en peso, el aglutinante muestra una degradación de su propiedad adhesiva, que es una función principal del aglutinante, y ocurre una dilatación excesiva que causa un aumento excesivo de la resistencia de la capa de revestimiento de imprimación, dando como resultado una degradación de las características de duración.

Según la presente invención, el contenido basado en peso de unidades repetitivas se puede determinar usando $^1\text{H-NMR}$, tal como el modelo Varian 500.

Adicionalmente, la capa de revestimiento de imprimación debería tener un grosor significativamente menor, si se compara con la capa de material activo de electrodo, de modo que puede tener poco efecto sobre la dilatación de todo el electrodo. En otras palabras, la capa de revestimiento de imprimación tiene preferiblemente un grosor de 0,8 a 5 μm , particularmente de 1 a 2 μm , y más particularmente de 1 a 1,5 μm . Cuando la capa de revestimiento de imprimación tiene un grosor menor que 0,8 μm , no es posible proporcionar suficientemente el efecto de aumentar la resistencia y la dilatación. Cuando la capa de revestimiento de imprimación tiene un grosor mayor que 10 μm , se aumentan excesivamente la resistencia y la dilatación, dando como resultado el problema de degradación de las características de duración.

Particularmente, el grosor de la capa de revestimiento de imprimación está controlado preferiblemente de 0,01 a 0,05 veces, particularmente de 0,01 a 0,03 veces el grosor de la capa de material activo de electrodo.

Mientras tanto, la capa de revestimiento de imprimación puede incluir el aglutinante de PVDF-HFP en una cantidad de 10 a 80 partes en peso, particularmente de 35 a 65 partes en peso, y más particularmente de 40 a 50 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del material conductor. Cuando el contenido del aglutinante de PVDF-HFP satisface el intervalo anteriormente definido, es posible reducir la cantidad de corriente de cortocircuito tras la

penetración de clavos, al tiempo que se mantiene la adherencia a un electrodo, que es un fin esencial de un aglutinante, y proporcionar así el efecto de mejorar la seguridad.

La capa de revestimiento de imprimación se puede formar aplicando una suspensión, obtenida al dispersar PVDF-HFP como aglutinante y un material conductor en un disolvente, sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo.

En este documento, el material conductor puede ser uno que se usa actualmente para una capa de material activo de electrodo. Por ejemplo, el material conductor puede incluir uno cualquiera seleccionado de grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de humo, tal como negro de acetileno, negro Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo metálico, tal como polvo de aluminio o níquel; filamentos cristalinos conductores, tales como óxido de cinc o titanato de potasio; óxido metálico conductor, tal como óxido de titanio; y materiales conductores, tales como derivados polifenilénicos, o una mezcla de dos o más de los mismos.

Según una realización de la presente invención, la capa de material activo de electrodo 30 se puede formar aplicando una suspensión de electrodo, obtenida al dispersar un material activo, un aglutinante de electrodo y un material conductor en un disolvente, sobre la capa de revestimiento de imprimación 20, seguido por un secado y un prensado.

En este documento, cuando el electrodo para una batería secundaria de litio, según una realización de la presente invención, es un electrodo positivo, el material activo de electrodo positivo puede ser cualquier material que se usa convencionalmente como material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, el material activo de electrodo positivo puede incluir, pero no está limitado a: compuestos en capas, tales como óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) y óxido de litio-níquel (LiNiO_2), o esos compuestos sustituidos con uno o más metales de transición; óxidos de litio-manganeso, tales como los representados por la fórmula química $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en la que x es de 0 a 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio, tales como LiVsO_5 , LiV_3O_4 , V_2O_5 o $\text{Cu}_{12}\text{V}_2\text{O}_7$; óxidos de litio-níquel del tipo Ni-sitio, representados por la fórmula química $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que M es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga y x es de 0,01 a 0,3); óxidos compuestos de litio-manganeso, representados por la fórmula química $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta}$ y $x = 0,01$ a $0,1$), $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu o Zn}$) o $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0,5 < a < 1,5$, $0 < x, y, z < 1$, $x + y + z = 1$); óxidos compuestos de litio-manganeso, que tienen una estructura espinela y representados por la fórmula $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; LiMn_2O_4 , en la que Li está sustituido parcialmente con un ion metálico alcalinotérreo; compuestos de disulfuros; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$; o similares.

Mientras tanto, cuando el electrodo para una batería secundaria de litio, según una realización de la presente invención, es un electrodo negativo, el material activo de electrodo negativo puede ser cualquier material que se usa convencionalmente como material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, el material activo de electrodo negativo puede incluir, pero no está limitado a: carbono, tal como carbono no grafitizable, carbono grafitico (grafito natural, grafito artificial), o similar; óxidos compuestos metálicos, tales como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me: Mn, Fe, Pb o Ge; Me': Al, B, P, Si, un elemento del Grupo 1, del Grupo 2 o del Grupo 3 en la Tabla periódica, o un halógeno; } 0 < x \leq 1; 1 \leq y \leq 3; 1 \leq z \leq 8$); metal de litio; aleaciones de litio; aleaciones con base de silicio; aleaciones con base de estaño; óxidos metálicos, tales como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , o similares; polímeros conductores, tales como poliacetileno; materiales con base de Li-Co-Ni; óxido de titanio; y óxido de litio-titanio, o similares. Según una realización de la presente invención, el material activo de electrodo negativo puede incluir un material carbonáceo y/o Si.

El material conductor no está particularmente limitado, siempre que no cause ningún cambio químico en la batería correspondiente y tenga conductividad. Por ejemplo, el material conductor incluye uno cualquiera seleccionado de: grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de humo, tal como negro de acetileno, negro Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo metálico, tal como polvo de aluminio o níquel; filamentos cristalinos conductores, tales como óxido de cinc o titanato de potasio; óxido metálico conductor, tal como óxido de titanio; y materiales conductores, tales como derivados polifenilénicos, o una mezcla de dos o más de los mismos. El material conductor se puede usar en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso, particularmente del 1 al 10 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo.

Adicionalmente, el aglutinante de electrodo puede incluir al menos uno seleccionado de: fluoruro de polivinilideno (PVDF), fluoruro de polivinilideno-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de etilhexilo), poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), poli(etileno-co-acetato de vinilo), óxido de polietileno, poliariolato, acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetilpolivinilalcohol, cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, caucho de estireno-butadieno (SBR), carboximetilcelulosa, o similar, pero el alcance de la presente invención no está limitado a los mismos. Mientras tanto, el PVDF-HFP no es adecuado para un aglutinante de un electrodo debido al problema de la dilatación de la batería. El aglutinante se puede usar en una cantidad del 20 % en peso, o menos, el 10 % en peso, o

menos, el 5 % en peso, o menos, o el 1 % en peso, o menos, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo. Por ejemplo, el aglutinante se puede usar en una cantidad del 0,1 % en peso, o menos. Particularmente, el aglutinante de electrodo puede incluir PVDF-HFP en una cantidad del 5 % en peso, o menos, el 1 % en peso, o menos, o el 0,1 % en peso, o menos, basándose en el 100 % en peso del aglutinante de electrodo total.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio, que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en la que el electrodo positivo o el electrodo negativo es el electrodo para una batería secundaria de litio, según una realización de la presente invención.

Particularmente, el electrodo para una batería secundaria de litio, según una realización de la presente invención, puede ser un electrodo positivo. El aglutinante para la capa de revestimiento de imprimación se puede usar junto con un disolvente orgánico cuando se prepara la suspensión de revestimiento, y el disolvente orgánico se usa más frecuentemente cuando se fabrica un electrodo positivo, si se compara con un electrodo negativo. Así, el electrodo para una batería secundaria de litio se puede aplicar de modo más aconsejable a un electrodo positivo.

El separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y funciona para permitir que pasen iones de litio a través del mismo, al tiempo que aísla eléctricamente el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí. El separador puede ser cualquier separador que se usa convencionalmente en el campo de las baterías secundarias de litio sin limitación particular.

La batería secundaria de litio según la presente invención se puede usar para un módulo de batería, como una celda unitaria. El módulo de batería se puede usar para un grupo de baterías o un dispositivo que incluye el grupo de baterías, como una fuente de energía. Los ejemplos particulares del dispositivo incluyen, pero no están limitados a: vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos híbridos enchufables o sistemas de almacenamiento de energía eléctrica.

Los ejemplos se describirán más completamente en lo sucesivo, de modo que la presente invención se pueda entender con facilidad. Sin embargo, los siguientes ejemplos son solamente con fines ilustrativos y el alcance de la presente invención no está limitado a los mismos.

Ejemplo 1: Fabricación de un electrodo positivo

(Etapa 1)

En primer lugar, 50 partes en peso de PVDF-HFP (contenido de HFP: 3 % en peso), como aglutinante, se disolvieron en acetonitrilo, como disolvente, para preparar una solución de aglutinante. A continuación, 100 partes en peso de negro de humo (Super C65), como material conductor, se introdujeron en la solución de aglutinante a fin de obtener una suspensión para formar una capa de revestimiento de imprimación.

Entonces, la suspensión para formar una capa de revestimiento de imprimación se aplicó a un colector de corriente de aluminio con un grosor de 20 μm a un grosor de 2,4 μm y, entonces, se secó al vacío a 120° C durante 24 horas para formar una capa de revestimiento de imprimación.

(Etapa 2)

En primer lugar, 4 partes en peso de PVDF, como aglutinante, se disolvieron en acetonitrilo, como disolvente, para obtener una solución de aglutinante y, entonces, 6 partes en peso de negro de humo (Super C65), como material conductor, y 90 partes en peso de NCM811 ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$), como material activo de electrodo positivo, se añadieron al mismo para obtener una suspensión de electrodo positivo homogénea.

La suspensión de electrodo positivo se aplicó a la capa de revestimiento de imprimación formada a partir de la Etapa 1 con un grosor de 140 μm y se secó al vacío a 120° C durante 24 horas para formar una capa de material activo de electrodo positivo. Entonces, se llevó a cabo un prensado para acabar un electrodo positivo (grosor de la capa de material activo de electrodo positivo después del prensado: 70 μm , grosor de la capa de revestimiento de imprimación después del prensado: 1,2 μm , relación del grosor de la capa de revestimiento de imprimación basándose en el grosor de la capa de material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo acabado: 0,017).

Ejemplo 2

Se obtuvo un electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó PVDF-HFP (contenido de HFP: 7 % en peso), como aglutinante, en la Etapa 1.

Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo un electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó PVDF (contenido de HFP: 0 % en peso), como aglutinante, en la Etapa 1.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo un electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó PVDF-HFP (contenido de HFP: 20 % en peso), como aglutinante, en la Etapa 1.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo un electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que el grosor de la capa de revestimiento de imprimación después del prensado era 0,3 μm y el grosor de la capa de material activo de electrodo positivo después del prensado era 70 μm .

Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo un electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que el grosor de la capa de revestimiento de imprimación después del prensado era 10 μm y el grosor de la capa de material activo de electrodo positivo después del prensado era 70 μm .

Ejemplo de ensayo

Se interpuso una membrana de polietileno (Celgard: grosor 20 μm) entre cada uno de los electrodos positivos, obtenidos de los Ejemplos y los Ejemplos comparativos, y el electrodo negativo como se describe en lo sucesivo. Entonces, se inyectó un electrolito que contenía LiPF_6 1 M disuelto en un disolvente mezclado que contenía carbonato de etileno, carbonato de dimetileno y carbonato de dietilo en una relación de 1:2:1 para obtener una batería secundaria de litio. Se evaluó el comportamiento de cada batería secundaria de litio.

El electrodo negativo se obtuvo dispersando el 96,3 % en peso de grafito artificial, como material activo de electrodo negativo, el 1,0 % en peso de negro de humo (Super P), como material conductor, y el 2,7 % en peso de PVDF, como aglutinante, en NMP, como disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo, y aplicar la suspensión de electrodo negativo sobre una lámina de cobre con un grosor de 10 μm a un grosor de 160 μm , seguido por un secado y un prensado. El electrodo negativo tenía un grosor final de 90 μm .

<Evaluación de la seguridad contra la penetración de clavos>

Se realizaron cinco muestras para cada batería y se estabilizó cada muestra bajo la condición de 4,25 V. Entonces, se permitió que un clavo, hecho de hierro y con un diámetro de 6 mm, penetrara a través del centro de cada batería desde su parte superior usando un aparato de ensayo de penetración de clavos (KSG-103, de la firma KYOUNGSUNG testing machine Co., Ltd.). En este documento, el régimen de penetración de clavos se estableció constante en 12 m/min.

Se juzgó según los siguientes criterios de evaluación si las cinco muestras pasaban o no el ensayo de seguridad de penetración de clavos. El número de muestras que pasan el ensayo se muestra en la siguiente Tabla 1.

<Criterios de evaluación>

Pasa: no ocurre ninguna ignición durante la penetración de clavos, aunque se observa niebla

Falla: ocurre una ignición inmediata durante la penetración de clavos u ocurre una ignición retardada 5 minutos o menos después de la penetración de clavos

(Ignición: llama o generación de llama como se observa a simple vista)

<Características de duración>

Cada una de las baterías se cargó/descargó aplicando corriente eléctrica correspondiente a 1 C (40 Ah) a un voltaje que variaba de 3 V a 4,25 V. Después de llevar a cabo un total de 100 ciclos de carga/descarga, la retención de capacidad se calculó por la siguiente fórmula para evaluar las características de duración.

Retención de capacidad (%) = (Capacidad de descarga después de 100 ciclos/capacidad de descarga en el primer ciclo) x 100

[Tabla 1]

	Capa de revestimiento de imprimación	Grosor de la capa de revestimiento (μm)	Grosor de seguridad contra la penetración de clavos (μm)	Retención de capacidad (%)
	Contenido de HFP contenido en aglutinante de PVDF-HFP (% en peso)			
Ej. 1	3	1,2	2/5	98,1
Ej. 2	7	1,2	5/5	90,5
Ej. comp. 1	0	1,2	0/5	98,8
Ej. comp. 2	20	1,2	5/5	70,9
Ej. comp. 3	3	0,3	0/5	98,9
Ej. comp. 4	3	10	5/5	62,5

Como se puede ver en la Tabla 1, los Ejemplos 1 y 2, en los que la capa de revestimiento de imprimación dispuesta entre el colector de corriente de electrodo y la capa de material activo de electrodo incluye PVDF-HFP, que tiene un contenido de unidades repetitivas derivadas del HFP del 2 al 13 % en peso y tiene un grosor de 0,8 a 5 μm , garantizan tanto la seguridad contra la penetración de clavos como la alta retención de capacidad.

Al contrario, los Ejemplos comparativos 1 a 4, que no pueden satisfacer el intervalo anteriormente definido de contenido de HFP y de grosor de la capa de revestimiento de imprimación, proporcionan malos resultados en cuanto a la seguridad contra la penetración de clavos o la alta retención de capacidad.

La presente invención se ha descrito con detalle. Sin embargo, se debe entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican realizaciones preferidas de la invención, se proporcionan solamente a modo de ilustración, ya que diversos cambios y modificaciones dentro del alcance de la invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de esta descripción detallada.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo para una batería secundaria de litio, que comprende:

- 5 un colector de corriente de electrodo; una capa de revestimiento de imprimación dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo y que comprende un aglutinante y un material conductor; y una capa de material activo de electrodo dispuesta sobre la capa de revestimiento de imprimación, en el que el aglutinante comprende poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) que contiene unidades repetitivas derivadas del fluoruro de vinilideno (VDF) y unidades repetitivas derivadas del hexafluoropropileno (HFP),
10 el contenido de unidades repetitivas derivadas del HFP en el PVDF-HFP es del 2 al 13 % en peso, la capa de revestimiento de imprimación tiene un grosor de 0,8 a 5 μm , y la capa de revestimiento de imprimación comprende el aglutinante en una cantidad de 10 a 80 partes en peso basándose en 100 partes en peso del material conductor.
- 15 2. El electrodo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la capa de revestimiento de imprimación comprende el aglutinante en una cantidad de 35 a 65 partes en peso basándose en 100 partes en peso del material conductor.
- 20 3. El electrodo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el contenido de unidades repetitivas derivadas del HFP en el polímero de PVDF-HFP es del 3 al 10 % en peso.
4. El electrodo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la capa de revestimiento de imprimación tiene un grosor de 1 a 2 μm .
- 25 5. El electrodo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la capa de revestimiento de imprimación tiene un grosor correspondiente de 0,01 a 0,05 veces el grosor de la capa de material activo de electrodo.
- 30 6. El electrodo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 5, en el que la capa de revestimiento de imprimación tiene un grosor correspondiente de 0,01 a 0,03 veces el grosor de la capa de material activo de electrodo.
7. El electrodo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el aglutinante incluye PVDF-HFP en una cantidad del 50 % en peso, o más, basándose en el 100 % en peso del aglutinante.
- 35 8. El electrodo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la capa de material activo de electrodo comprende un aglutinante de electrodo, y se usa PVDF-HFP en una cantidad del 5 % en peso, o menos, basándose en el 100 % en peso del aglutinante de electrodo.
- 40 9. Una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en la que el electrodo positivo o el electrodo negativo es el electrodo como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

FIG. 1

