

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 001 514**

51 Int. Cl.:

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2020 PCT/KR2020/008586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2021 WO21101005**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2020 E 20890795 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2024 EP 4030516**

54 Título: **Método de fabricación de batería secundaria**

30 Prioridad:

19.11.2019 KR 20190148932

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHOI, HYUN JUN;
CHOI, SOON JU;
KIM, SEOK KOO;
KIM, YOUNG DEOK y
KIM, DAE SOO**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 3 001 514 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

Método de fabricación de batería secundaria

5 **Referencia cruzada a solicitud relacionada**

La presente solicitud reivindica el beneficio de la prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0148932, presentada el 19 de noviembre de 2019.

10 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un método para fabricar una batería secundaria, que es capaz de mejorar el rendimiento del proceso y el rendimiento de vida útil al mismo tiempo, y al equipo para fabricar la batería secundaria.

15 **Estado de la técnica**

En general, las baterías secundarias se refieren a las baterías recargables y descargables, a diferencia de las baterías primarias que no son recargables. Las baterías secundarias se están usando ampliamente en los campos de la electrónica de alta tecnología, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y videocámaras.

20 Las baterías secundarias se clasifican en baterías secundarias de tipo lata y baterías secundarias de tipo bolsa, y las baterías secundarias de tipo lata comprenden un conjunto de electrodos, un electrolito, una lata que aloja el conjunto de electrodos y el electrolito, y un conjunto de caperuza montado en una abertura de la lata. La batería secundaria de tipo bolsa comprende un conjunto de electrodos, un electrolito, y una bolsa que aloja el conjunto de electrodos y el electrolito.

Un método para fabricar la batería secundaria descrita anteriormente comprende un proceso para fabricar un conjunto de electrodos, un proceso para laminar y unir el conjunto de electrodos fabricado, y un proceso para alojar el conjunto de electrodos unido junto con el electrolito en un conjunto de caja.

30 Sin embargo, en el método para fabricar la batería secundaria descrita anteriormente, si la laminación se refuerza al unir el conjunto de electrodos, el rendimiento del proceso puede mejorarse a medida que aumenta la fuerza de unión entre un electrodo y un separador, pero el rendimiento de la batería puede verse deteriorado. Por otro lado, cuando se debilita la laminación, existe el problema de que se debilita la fuerza de unión entre el electrodo y el separador, dando como resultado defectos.

El documento WO2018/135915A1 se refiere a un método para fabricar una batería secundaria de litio.

40 El documento WO2019/182242A1 se refiere a un método para fabricar una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio fabricada de este modo.

El documento US2019/074538A1 se refiere a un método para preparar una batería secundaria de litio que tiene características mejoradas de almacenamiento a alta temperatura.

45 **Objeto de la invención**

Problema técnico

50 La presente invención se inventa para resolver el problema anterior, y un objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una batería secundaria, en el que un conjunto de electrodos se lamina a una presión determinada o más y a continuación se envejece a una alta temperatura para ser tratado térmicamente, mejorando de este modo el rendimiento del proceso y el rendimiento de la batería al mismo tiempo, y equipo para fabricar la batería secundaria.

55 **Solución técnica**

Un método para fabricar una batería secundaria de acuerdo con la presente invención para lograr el objeto anterior comprende: una etapa (a) de apilar de forma alterna un electrodo y un separador para fabricar un conjunto de electrodos; una etapa (b) de laminar el conjunto de electrodos a una presión de 5 kgf/cm² o más para unir el electrodo y el separador, que se proporcionan en el conjunto de electrodos, entre sí; una etapa (c) de alojar el conjunto de electrodos en una caja de batería e inyectar un electrolito en la caja de batería para sellar la caja de batería, fabricando de este modo una batería preliminar; una etapa (d) de cargar y descargar de batería preliminar para activar la batería preliminar; y una etapa (e) de envejecer la batería preliminar a una alta temperatura de 60 °C a 100 °C durante de 1 hora a 6 horas para tratar térmicamente la batería preliminar.

65 En la etapa (e), el envejecimiento a alta temperatura puede realizarse durante de 1 hora a 3 horas.

En la etapa (e), el envejecimiento a alta temperatura puede realizarse a una temperatura de 75 °C a 90 °C.

5 La etapa (d) puede comprender un proceso de cargar y descargar la batería preliminar una o más veces y un proceso de desgasificación.

La desgasificación puede realizarse mediante el envejecimiento.

10 La etapa (d) puede comprender: un proceso (d1) de cargar primariamente la batería preliminar; un proceso (d2) de envejecer primariamente la primariamente cargada batería preliminar a temperatura ambiente de 23 °C a 27 °C; un proceso (d3) de envejecer primariamente la batería preliminar a una alta temperatura de 50 °C a 80 °C después del proceso (d2); un proceso (d4) de envejecer secundariamente la batería preliminar a temperatura ambiente de 23 °C a 27 °C después del proceso (d3); y un proceso (d5) de descargar principalmente la batería preliminar después del proceso (d4).

15 El método puede comprender además un proceso de desgasificación adicional entre el proceso (d4) y el proceso (d5).

20 El proceso de desgasificación adicional puede comprender un proceso de abrir la caja de batería de la batería preliminar y un proceso de sellar la caja de batería de nuevo.

El proceso (d1) puede realizarse desde SOC 10 hasta SOC 100.

El proceso (d2) puede realizarse durante de 1 a 5 días.

25 El proceso (d3) puede realizarse durante de 10 a 30 horas.

El proceso (d4) puede realizarse durante de 10 horas a 30 días.

30 El proceso (d5) puede realizarse para descargarse a 6,5 C durante 1 minuto a SOC 90.

35 El equipo para fabricar una batería secundaria de acuerdo con la presente invención comprende: un dispositivo de fabricación de conjunto de electrodos configurado para fabricar un conjunto de electrodos apilando de forma alterna un electrodo y un separador; un dispositivo de laminación configurado para laminar el conjunto de electrodos a una presión de 5 kgf/cm² o más para unir el electrodo y el separador entre sí; un dispositivo de fabricación de batería preliminar configurado para alojar el conjunto de electrodos y un electrolito en una caja de batería con el fin de fabricar una batería preliminar; un dispositivo de activación configurado para cargar y descargar la batería preliminar con el fin de activar la batería preliminar; y un dispositivo de tratamiento térmico configurado para envejecer la batería preliminar a una alta temperatura de 60 °C a 100 °C durante de 1 hora a 6 horas con el fin de fabricar la batería secundaria.

40 **Efectos ventajosos**

45 El método para fabricar la batería secundaria de acuerdo con la presente invención puede comprender una etapa (a) de fabricar un conjunto de electrodos, una etapa (b) de laminar el conjunto de electrodos a una presión de 5 kgf/cm² o más, una etapa (c) de fabricar una batería preliminar, una etapa (d) de activar la batería preliminar, y una etapa (e) de envejecer la batería preliminar a una alta temperatura para tratar térmicamente la batería preliminar. Por lo tanto, la conductividad iónica puede mejorarse mediante la deformación del separador. Por consiguiente, el aumento de la resistencia puede inhibirse induciendo la disminución de la tensión de circuito abierto (OCV) en el terminal de descarga para impedir el deterioro de la batería y mejorar las características de vida útil. Particularmente, es posible impedir de forma no destructiva que el rendimiento de la batería se degrade debido a la fuerte laminación. Es decir, el rendimiento 50 del proceso y el rendimiento de la batería pueden mejorarse al mismo tiempo.

55 Es decir, en el método para fabricar la batería secundaria de acuerdo con la presente invención, la laminación puede realizarse a la presión de 5 kgf/cm² o más para aumentar significativamente la fuerza de unión entre el electrodo y el separador, y el envejecimiento puede realizarse a una alta temperatura de 60 °C a 100 °C durante de 1 hora a 6 horas para mejorar la resistencia a la polarización por concentración, que se ve alterada por la laminación, mejorando de este modo el rendimiento de la batería.

60 Además, en el método para fabricar la batería secundaria de acuerdo con la presente invención, el envejecimiento a alta temperatura en la etapa (e) puede realizarse a una temperatura de 75 °C a 90 °C durante de 1 hora a 3 horas. Por lo tanto, el conjunto de electrodos que se lamina a la presión de 5 kgf/cm² o más puede tratarse térmicamente con eficacia para mejorar notablemente el rendimiento de la batería.

65 En el método para fabricar la batería secundaria de acuerdo con la presente invención, la etapa (d) puede comprender un proceso de cargar y descargar la batería preliminar una o más veces y un proceso de desgasificar la batería preliminar. Por lo tanto, la batería preliminar puede ser cargada y descargada eficazmente para ser activada.

Es decir, en el método para fabricar la batería secundaria de acuerdo con la presente invención, la etapa (d) puede comprender un proceso (d1) de cargar primariamente la batería preliminar, un proceso (d2) de envejecer la primariamente cargada batería preliminar a temperatura ambiente de 23 °C a 27 °C, un proceso (d3) de envejecer primariamente la batería preliminar a una alta temperatura de 50 °C a 80 °C después del proceso (d3) y del proceso (d2), un proceso (d4) de envejecer secundariamente la batería preliminar a temperatura ambiente de 23 °C a 27 °C después del proceso (d3), y un proceso (d5) de cargar primariamente la batería preliminar después del proceso (d4). Por lo tanto, la eficacia de carga/descarga de la batería preliminar puede mejorar notablemente.

El método para fabricar la batería secundaria de acuerdo con la presente invención puede comprender además el proceso de desgasificación adicional entre el proceso (d4) y el proceso (d5). Por lo tanto, el gas generado en la batería preliminar puede descargarse rápidamente para mejorar la eficiencia de carga/descarga.

Descripción de las figuras

La figura 1 es una vista del equipo para fabricar una batería secundaria de acuerdo con la presente invención. La figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un método para fabricar una batería secundaria de acuerdo con la presente invención. La figura 3 es un gráfico que ilustra características de ciclo de acuerdo con los ejemplos experimentales 1 y 2. Las figuras 4 a 6 son gráficos que ilustran características de ciclo de acuerdo con el ejemplo experimental 3. La figura 7 es un gráfico que ilustra la capacidad de descarga para confirmar la resistencia a la polarización por concentración en una sección de estado de carga (SOC) de acuerdo con el ejemplo experimental 4. La figura 8 es un gráfico que ilustra el envejecimiento a alta temperatura de acuerdo con el ejemplo experimental 5.

Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo en el presente documento, se describen en detalle las realizaciones de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos de tal manera que la idea técnica de la presente invención pueda ser llevada a cabo fácilmente por un experto en la materia a la que pertenece la invención. La presente invención puede, sin embargo, realizarse de diferentes formas y no se debería interpretar que está limitada a las realizaciones establecidas en el presente documento. En los dibujos, todo aquello que sea innecesario para describir la presente invención se omitirá por claridad y, por otro lado, los números de referencia similares en los dibujos indican elementos similares.

[Equipo para fabricar una batería secundaria de acuerdo con la presente invención]

Como se ilustra en la figura 1, el equipo 100 para fabricar una batería secundaria de acuerdo con la presente invención comprende un dispositivo de fabricación de conjunto de electrodos 110 para fabricar un conjunto de electrodos 10 apilando de forma alterna un electrodo y un separador, un dispositivo de laminación 120 para laminar el conjunto de electrodos 10 a una presión de 5 kgf/cm² o más para unir el electrodo y el separador entre sí, un dispositivo de fabricación de batería preliminar 130 para alojar el conjunto de electrodos 10 y un electrolito 20 en una caja de batería 30 para fabricar una batería preliminar 1a, un dispositivo de activación 140 para cargar y descargar la batería preliminar 1a para activar la batería preliminar 1a, y un dispositivo de tratamiento térmico 150 para envejecer la batería preliminar 1a a una alta temperatura de 60 °C a 100 °C durante de 1 hora a 6 horas para fabricar una batería secundaria 1.

Dispositivo de fabricación de conjunto de electrodos

El dispositivo de fabricación de conjunto de electrodos 110 está configurado para fabricar el conjunto de electrodos y comprende un rodillo de suministro de electrodos 111 que suministra electrodos 11, un rodillo de suministro de separador 112 que suministra un separador 12 de modo que el separador 12 está dispuesto entre los electrodos 11, un primer cortador 113 que corta cada uno de los electrodos 11 a un tamaño predeterminado, un rodillo de combinación 114 que combina los electrodos cortados 11 y el separador 12 para apilarlos de forma alterna.

En el dispositivo de fabricación de conjunto de electrodos 110 que tiene la configuración descrita anteriormente, el electrodo y el separador se apilan de forma alterna para fabricar el conjunto de electrodos 10.

Dispositivo de laminación

El dispositivo de laminación 120 está configurado para aumentar la fuerza de unión del conjunto de electrodos y comprende una parte de calentamiento 121 que calienta el conjunto de electrodos 10 para aumentar hasta una temperatura establecida, un rodillo de laminación 122 que lamina el conjunto de electrodos 10 que se calienta hasta la temperatura establecida para aumentar la fuerza de unión entre cada uno de los electrodos y un separador, que se proporcionan en el conjunto de electrodos 10, y un segundo cortador 123 que corta el separador 12 entre los electrodos correspondientes entre sí para fabricar el conjunto de electrodos 10 que tiene un tamaño predeterminado.

En este punto, el rodillo de laminación 122 lamina el conjunto de electrodos 10 a una presión de 5 kgf/cm² o más para unir el electrodo 11 y el separador 12 entre sí.

Es decir, en el equipo para fabricar la batería secundaria de acuerdo con la presente invención, el conjunto de electrodos 10 activado puede envejecerse a alta temperatura para mejorar la resistencia a la polarización por concentración entre el electrodo y el separador, que se ha alterado debido a la laminación. Por tanto, el conjunto de electrodos puede laminarse a una presión de 5 kgf/cm² o más, preferentemente, 7 kgf/cm² o más para mejorar el rendimiento de vida útil del conjunto de electrodos 10.

Dispositivo de fabricación de batería preliminar

El dispositivo de fabricación de batería preliminar 130 puede comprender una parte de inyección 131 que inyecta el electrolito 20 en la caja de batería 30, en la que se aloja el conjunto de electrodos 10, y una parte de sellado 132 que sella una abertura de la caja de batería 30 para fabricar la batería preliminar 1a.

Dispositivo de activación

El dispositivo de activación 140 puede activar la batería 1a cargando y descargando repetidamente a una tensión establecida para activar la batería preliminar 1a.

Dispositivo de tratamiento térmico

El dispositivo de tratamiento térmico 150 puede envejecer la batería preliminar 1a a una alta temperatura de 60 °C a 100 °C durante de 1 hora a 6 horas para tratar térmicamente la batería preliminar 1a, fabricando de este modo la batería secundaria 1.

En lo sucesivo en el presente documento, un método para fabricar la batería secundaria de acuerdo con la presente invención se describirá en detalle con referencia a los dibujos adjuntos.

[Método para fabricar una batería secundaria de acuerdo con la presente invención]

Como se ilustra en las figuras 3 a 8, un método para fabricar una batería secundaria de acuerdo con la presente invención comprende una etapa (a) de apilar de forma alterna un electrodo 11 y un separador 12 para fabricar un conjunto de electrodos 10, una etapa (b) de laminar el conjunto de electrodos 10 a una presión de 5 kgf/cm² o más para unir el electrodo 11 y el separador 12, que se proporcionan en el conjunto de electrodos 10 entre sí, una etapa (c) de alojar el conjunto de electrodos 10 en una caja de batería 30 e inyectar un electrolito 20 en la caja de batería 30 y a continuación sellar la caja de batería 20 para fabricar una batería preliminar 1a, una etapa (d) de cargar y descargar la batería preliminar 1a para activar la batería preliminar 1a, y una etapa (e) de envejecer la batería preliminar 1a a una alta temperatura de 60 °C a 100 °C durante de 1 hora a 6 horas para tratar térmicamente la batería preliminar 1a.

Etapas (a)

En la etapa (a), el electrodo 11 y el separador 12 se apilan de forma alterna a través del dispositivo de fabricación de conjunto de electrodos 110 para fabricar el conjunto de electrodos 10. En este punto, el electrodo 11 comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo.

El electrodo positivo se fabrica aplicando una mezcla de electrodo, que es una mezcla de un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante, en un colector de electrodo positivo y, a continuación, secando la mezcla de electrodo. Si es necesario, se puede añadir además un relleno a la mezcla.

El material activo de electrodo positivo puede comprender, por ejemplo, un compuesto en capas de óxido de litio y cobalto (LiCoO₂), óxido de litio y níquel (LiNiO₂), etc., o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición; óxido de litio y manganeso tal como Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (donde, x es de 0 a 0,33), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂, etc.; óxido de litio y cobre (Li₂CuO₂); óxido de vanadio tal como LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇, etc.; óxido de litio y níquel de tipo Ni representado por la fórmula química: LiNi_{2-x}M_xO₂ (donde, M=Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, y x = 0,01 a 0,3); óxido compuesto de litio y manganeso representado por la fórmula química: LiMn_{2-x}M_xO₂ (donde M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, y x = 0,01 a 0,1) o Li₂Mn₃MO₈ (donde, M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); óxido compuesto de litio y manganeso que tiene una estructura de espinela, que se representa mediante la fórmula Química: LiNi_xMn_{2-x}O₄; LiMn₂O₄ en la que una porción de Li se sustituye con iones alcalinotérreos; un compuesto de disulfuro; Fe₂(MoO₄)₃, y similares, pero sin limitación.

El colector de electrodo positivo se fabrica generalmente con un grosor de aproximadamente 3 μm a 500 μm. El colector de electrodo positivo puede no estar particularmente limitado siempre que el material del colector de electrodo positivo no provoque un cambio químico en la batería y tenga una alta conductividad. Por ejemplo, el colector de electrodo positivo puede estar hecho de acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio al carbono, o aluminio o acero inoxidable con una superficie tratada con carbono, níquel, titanio o plata. El colector puede tener una superficie irregular para mejorar la fuerza de unión con un material activo y estar fabricado de diversas formas tal como una película, una hoja, lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y una tela no tejida.

Por lo general, el material conductor se añade a una mezcla que comprende el material activo de electrodo negativo entre un 1 % y un 30 % en peso basándose en la cantidad total de la mezcla. El material conductor puede no estar particularmente limitado siempre que el material no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad.

Por ejemplo, el material conductor puede comprender grafito tal como grafito natural y grafito artificial; negro de carbón tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro de verano; fibra conductora tal como fibra de carbono o fibra metálica; polvo metálico tal como fluoruro de carbono, aluminio y polvo de níquel; filamento conductor tal como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno. Ejemplos específicos de materiales conductores disponibles en el mercado comprenden la serie negra de acetileno (productos de Chevron Chemical Company, Denka Singapore Private limited, Gulf Oil Company, etc.), negro de Ketjen, serie basada en EC (productos de Armak Company), Vulcan XC-72 (productos de la Cabot Company), Super P (productos de Timcal Company), y similares.

El aglutinante es un componente que ayuda a la unión del material activo con el material conductor y a la unión con el colector, y comúnmente está comprendido entre aproximadamente un 1 % en peso y un 30 % en peso basándose en la cantidad total de la mezcla que comprende el material activo de electrodo positivo. Ejemplos del aglutinante pueden comprender polifluorovinilideno, alcohol de polivinilo, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno butadieno, caucho flúor, diversos copolímeros, y similares.

El relleno es un componente que frena la expansión del electrodo positivo y se usa selectivamente. Puede usarse sin limitación un material que no induzca el cambio químico de una batería correspondiente y que tenga una fase de fibra. Por ejemplo, polímero a base de olefinas tal como polietileno, polipropileno y similares; material en fase de fibra tal como fibra de vidrio, fibra de carbono y similares.

El electrodo negativo puede fabricarse mediante secado y prensado después de aplicar un material activo de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo. El material conductor, el aglutinante, el relleno, etc., pueden estar comprendidos selectivamente según lo exija la ocasión.

El material activo de electrodo negativo puede ser óxido complejo metálico tal como al menos un material a base de carbono seleccionado del grupo que consiste en grafito artificial cristalino, grafito natural cristalino, carbono duro amorfo, carbono blando poco cristalino, negro de carbón, negro de acetileno, negro de Ketjen, super P, grafeno y carbono fibroso, materiales a base de Si, $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_2$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me: Al, B, P, Si, elemento del grupo 1, grupo 2, grupo 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); metales de litio; aleaciones de litio; aleaciones a base de silicio; aleaciones a base de estaño; óxidos metálicos tales como SnO , SnO_3 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_3O_3 , Sb_2O_4 , Sb_3O_3 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_3O_4 y Bi_2O_5 ; polímeros conductores tales como poliacetileno; materiales a base de Li-Co-Ni; óxido de titanio; óxido de litio y titanio, y similares, pero sin limitación.

En general, el colector de electrodo negativo tiene un grosor de μm a 500 μm . El colector de electrodo negativo puede no estar particularmente limitado siempre que el material del colector de electrodo negativo tenga una conductividad adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Por ejemplo, el colector de electrodo negativo puede comprender cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre o acero inoxidable que tiene una superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata y una aleación de aluminio y cadmio. También, como el colector de electrodo positivo, la fuerza de unión del material activo de electrodo negativo puede aumentar formando una fina desigualdad en la superficie del colector de electrodo negativo. El colector de electrodo negativo puede tener diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un material poroso, un material espumado, un material no tejido y similares.

El separador está dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se usa como separador una fina película aislante que tiene permeabilidad iónica y resistencia mecánica altas. En general, el separador puede tener un diámetro de poro de 0,01 μm a 10 μm y un grosor de 5 μm a 300 μm . Por ejemplo, una hoja o una tela no tejida hecha de un polímero de olefina tal como polipropileno, fibra de vidrio o polietileno, que tiene resistencia química e hidrofobicidad, puede usarse como separador. Cuando se usa un electrolito sólido, tal como un polímero, como electrolito, el electrolito sólido también puede funcionar como separador.

El conjunto de electrodos 10 que tiene la configuración descrita anteriormente puede ser un conjunto de electrodos apilados en el que el electrodo positivo, el separador, el electrodo negativo, el separador y el electrodo positivo se apilan secuencialmente, un electrodo de tipo "rollo de gelatina" enrollado con el separador interpuesto entre una hoja de electrodo positivo y una hoja de electrodo negativo, o un conjunto de electrodos apilado-plegado que tiene una estructura en la que una bi-celda y/o una celda completa son fabricadas y a continuación enrolladas como una película de separación.

<Ejemplo de fabricación>

Fabricación del electrodo positivo

Se usa $0,5\text{LiMnO}_3 \cdot 0,5\text{Li}(\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,35}\text{Ni}_{0,20})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, y a continuación, el material activo de electrodo positivo, el material conductor (negro de humo) y el aglutinante (PVdF) se introducen en una proporción de 90:5:4 en NMP (N-metil-2-pirrolidona) y se mezclan entre sí para fabricar una mezcla de electrodo positivo. A continuación, la mezcla de electrodo positivo se aplica sobre una lámina de aluminio que tiene un grosor de $20\text{ }\mu\text{m}$ a un grosor de $80\text{ }\mu\text{m}$ y a continuación se enrolla y se seca para fabricar un electrodo positivo.

Fabricación del electrodo negativo

Se usa grafito artificial como material activo de electrodo negativo, y a continuación, el material activo de electrodo negativo, el material conductor (negro de humo) y el aglutinante (PVdF) se introducen en una proporción de 95:3:2 en NMP (N-metil-2-pirrolidona) y se mezclan entre sí para fabricar una mezcla de electrodo negativo. A continuación, la mezcla de electrodo negativo se aplica sobre una lámina de cobre que tiene un grosor de $20\text{ }\mu\text{m}$ a un grosor de $80\text{ }\mu\text{m}$ y a continuación se enrolla y se seca para fabricar un electrodo negativo.

Fabricación del conjunto de electrodos

Un electrodo 11 que comprende el electrodo positivo y el electrodo negativo, que se fabrican como se ha descrito anteriormente, y un separador 12 (DB0901, composición BA1 SRS, grosor: $18\text{ }\mu\text{m}$, grosor de tela: $9\text{ }\mu\text{m}$, aplicados a un grosor de $4,5\text{ }\mu\text{m}$ por un lado de SRS para tener un grosor total de $9\text{ }\mu\text{m}$) se suministran para ser apilados de forma alterna a través del dispositivo de fabricación de conjunto de electrodos 110 para fabricar el conjunto de electrodos 10.

Etapas (b)

En la etapa (b), el conjunto de electrodos 10 se lamina a una presión de 5 kgf/cm^2 o más, preferentemente 7 kgf/cm^2 o más usando el dispositivo de laminación 120 para unir el electrodo 11 y el separador 12, que se proporcionan en el conjunto de electrodos 10, entre sí.

<Ejemplo experimental 1>

Un cambio en el espacio y la fuerza de unión entre el electrodo 11 y el separador 12, que se proporcionan en el conjunto de electrodos 10, laminando el conjunto de electrodos 10 a una presión de 3 kgf/cm^2 se ilustra en un gráfico de la figura 3.

<Ejemplo experimental 2>

Un cambio en el espacio y la fuerza de unión entre el electrodo 11 y el separador 12, que se proporcionan en el conjunto de electrodos 10, laminando el conjunto de electrodos 10 a una presión de 5 kgf/cm^2 o más se ilustra en un gráfico de la figura 3.

<Ejemplo comparativo 1>

Un cambio en el espacio entre el electrodo 11 y el separador 12, que se proporcionan en el conjunto de electrodos 10, en un estado en el que el conjunto de electrodos 10 no está laminado se ilustra en la figura 3.

Como resultado, haciendo referencia a la figura 3, de acuerdo con la presente invención, se confirma que el espacio entre el electrodo y el separador se reduce significativamente al comparar el caso en que el conjunto de electrodos 10 se lamina a una presión de 5 kgf/cm^2 o más con el caso en que no se realiza la laminación. En este punto, la fuerza de unión (gf/20mm) en el ejemplo comparativo 1 es 0, la fuerza de unión (gf/20mm) en el ejemplo experimental 1 es de 6,7, y la fuerza de unión (gf/20mm) del ejemplo experimental 2 es de 70,8. Es decir, cuando el rendimiento del proceso mejora notablemente, se confirma que el rendimiento de vida útil se reduce notablemente.

Etapas (c)

En la etapa (c), el conjunto de electrodos 10 se aloja en la caja de batería 30 usando el dispositivo de fabricación de batería preliminar 130, y el electrolito 20 se inyecta en la caja de batería 30, y a continuación la caja de batería 20 se sella para fabricar la batería preliminar 1a.

Como electrolito se usa un electrolito no acuoso. En este punto, el electrolito no acuoso está compuesto por un electrolito líquido y una sal de litio, y como electrolito líquido se usa un disolvente orgánico no acuoso.

Por ejemplo, el disolvente orgánico no acuoso puede comprender un disolvente orgánico aprótico tal como la N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butilolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxi franco, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo,

triéster de ácido fosfórico, trimetoxi metano, derivados de dioxolano, sulfolano, metil sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, un derivado del carbonato de propileno, un derivado del tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo, propionato de etilo y similares.

- 5 La sal de litio es un material capaz de disolverse fácilmente en el electrolito no acuoso. Por ejemplo, la sal de litio puede comprender LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, cloroborano litio, litio de ácido carboxílico alifático inferior, 4-fenil borato de litio, una imida y similares.
- 10 Además, los siguientes compuestos pueden añadirse al electrolito para mejorar las características de descarga y carga, retardo de llama y similares. Ejemplos de los compuestos pueden comprender piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenzono, azufre, un colorante de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, éter dialquílico de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio y similares. En algunos casos, con el fin de impartir la
- 15 no inflamabilidad, pueden estar contenidos además un disolvente que contiene halógeno tal como tetracloruro de carbono, trifluoruro de etileno y similares, y con el fin de mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, puede estar contenido además dióxido de carbono gaseoso. Además, FEC (carbonato de fluoroetileno), PRS (propeno sulfona), FEC (carbonato de fluoroetileno) y similares pueden estar contenidos además.
- 20 Es decir, en la etapa (c), el conjunto de electrodos se aloja en la caja de batería de tipo bolsa, se mezclan carbonato de etilo, carbonato de dimetilo, y carbonato de etilo y metilo en una proporción de volumen de 1:1:1, y se añade un electrolito no acuoso que contiene 1 M de LiPF₆ como sal de litio para fabricar la batería preliminar 1a.

Etapa (d)

- 25 La etapa (d) se realiza para activar la batería preliminar cargando y descargando la batería preliminar y comprende un proceso (d1) de cargar primariamente la batería preliminar 1a, un proceso (d2) de envejecer primariamente la primariamente cargada batería preliminar 1a a temperatura ambiente de 23 °C a 27 °C, un proceso (d3) de envejecer primariamente la batería preliminar 1a a una alta temperatura de 50 °C a 80 °C después del proceso (d2), un proceso
- 30 (d4) de envejecer secundariamente la batería preliminar 1a a temperatura ambiente de 23 °C a 27 °C después del proceso (d3), y un proceso (d5) de descargar primariamente la batería preliminar 1a después del proceso (d4). La batería preliminar 1a puede activarse mediante los procesos descritos anteriormente.
- En este punto, los procesos de envejecimiento se realizan para mejorar la conductividad iónica del separador mediante una impregnación suficiente del electrolito.
- 35 La etapa (d) puede comprender un proceso de cargar y descargar la batería preliminar 1a una o más veces y un proceso de desgasificar la batería preliminar 1a. En este punto, la desgasificación puede realizarse mediante el envejecimiento.
- 40 Además, puede realizarse un proceso de desgasificación adicional entre el proceso (d4) y el proceso (d5), y la desgasificación adicional puede además comprender un proceso de abrir la caja de batería de la batería preliminar y un proceso de sellar la caja de batería de nuevo.
- 45 Es decir, debido a la carga de acuerdo con el proceso de activación, el material activo de electrodo se activa, y el electrolito se descompone para generar un gas dentro de la batería. Por tanto, se requiere una etapa para eliminar el gas, es decir, un proceso de desgasificación. En este punto, incluso en el proceso de envejecimiento de salir de la batería preliminar, puede eliminarse una cantidad considerable de gas generado.
- 50 La desgasificación también puede realizarse mediante el proceso de envejecimiento de salir de la batería preliminar.
- El proceso (d1) se realiza hasta de SOC 10 a SOC 100. Detalladamente, el proceso (d1) puede realizarse hasta de SOC 25 a SOC 35. Esto se debe a que la carga inicial para la activación no necesita estar totalmente cargada, se forma una capa de pasivación que es suficientemente estable dentro del intervalo anterior, se induce la generación
- 55 inicial de gas, y es preferente en términos de eficiencia del proceso.
- Para realizar la estabilización de la capa de pasivación formada mediante la impregnación del electrolito, la generación del gas inicial y la carga inicial, en los procesos de envejecimiento, el proceso (d2) se realiza durante de 1 a 5 días, el proceso (d3) se realiza durante de 10 horas a 30 horas, el proceso (d4) se realiza durante de 10 horas a 30 días, y el
- 60 proceso (d5) se realiza para descargarse a 6,5 C durante 1 minuto a SOC 90.
- Cuando se ha completado el proceso de envejecimiento, la batería preliminar está primariamente descargada. En este punto, la descarga primaria se realiza para estar completamente descargada a aproximadamente SOC 0.
- 65 En resumen, en la etapa (d), la batería preliminar 1a se carga primariamente a SOC 30 y se envejece a temperatura ambiente de 25 °C durante 3 días. A continuación, después de que la batería preliminar 1a se envejezca a una alta

temperatura de 60 °C durante 24 horas y, a continuación, se vuelve a envejecer a una temperatura ambiente de 25 °C durante 20 días, se abre una porción de la caja de batería de tipo bolsa para realizar la desgasificación, y a continuación, la batería preliminar 1a se descarga primariamente a SOC 0. Posteriormente, el proceso de cargar la batería preliminar a SOC 100 y descargar la batería preliminar a SOC 0 se repite dos veces más para completar el proceso de activación.

<Realización 1>

La batería preliminar activada 1a se carga hasta SOC 30 en un estado de envío para fabricar una batería secundaria y a continuación se envejece a una alta temperatura de 80 °C durante 1 hora.

<Realización 2>

La batería preliminar activada 1a se carga hasta SOC 30 en un estado de envío para fabricar una batería secundaria y a continuación se envejece a una alta temperatura de 80 °C durante 3 horas.

<Realización 3>

La batería preliminar activada 1a se carga hasta SOC 30 en un estado de envío para fabricar una batería secundaria y a continuación se envejece a una alta temperatura de 80 °C durante 6 horas.

<Ejemplo comparativo 2>

La batería preliminar activada 1a se carga hasta SOC 30 en un estado de envío para fabricar una batería secundaria, y no se realiza ningún tratamiento por separado.

<Ejemplo experimental 3>

Las características de ciclo de las baterías secundarias fabricadas en los ejemplos experimentales 1 a 3 y en el ejemplo comparativo 2 se evalúan e ilustran en los gráficos de las figuras 4 a 6.

Se miden características del ciclo, tales como la tasa de retención de capacidad de acuerdo con un ciclo, el cambio de OCV a una tensión E0D mantenida durante el reposo tras la descarga, y la tasa de aumento de la resistencia. Se repite 100 veces un proceso de cargar la batería secundaria hasta 4,2 V a 0,33 C y de descargar la batería secundaria hasta 2,5 V a 0,33 C para medir las características de ciclo descritas anteriormente.

Haciendo referencia a las características de ciclo de la figura 4, se observa que en los ejemplos 1 a 3, la tasa de retención de capacidad de acuerdo con el ciclo se mantiene en comparación con el ejemplo comparativo 2.

Haciendo referencia a las características de ciclo de la figura 5, se observa que la variación de OCV en la tensión E0D mantenida durante el reposo tras la descarga disminuye.

Haciendo referencia a las características de ciclo de la figura 6, se observa que la resistencia disminuye en el caso en el que se realiza el envejecimiento a alta temperatura en la etapa de activación en comparación con un caso en el que no se realiza el envejecimiento a alta temperatura. Por consiguiente, se confirma que las características de vida útil mejoran notablemente.

Por supuesto, hay una diferencia en el valor de OCV, pero se ve que no hay diferencia significativa en el valor de cambio cuando el almacenamiento es de 1 hora a 6 horas en términos de la tasa de retención de capacidad o el aumento de la resistencia de acuerdo con el ciclo.

Por lo tanto, las características de vida útil pueden mejorar incluso para el tiempo de envejecimiento de aproximadamente 1 hora.

<Ejemplo experimental 4>

Después de medir el cambio en la capacidad de descarga para confirmar la diferencia en la resistencia a la polarización de concentración mientras se descarga la batería secundaria fabricada por el ejemplo experimental 3 y el ejemplo comparativo 1 a 6,5 C durante 1 minuto para cada período de cambio de SOC 90 a SOC 10 en un valor de 10, los resultados se ilustran en el gráfico de la figura 7.

Haciendo referencia a la figura 7, se observa que cuando se realiza el envejecimiento a alta temperatura, se presenta una gran capacidad de descarga. Se determina que es así porque se mejora la conductividad iónica del separador y se mejora la resistencia a la polarización por concentración.

Etapa (e)

En la etapa (e), la batería preliminar 1a se trata térmicamente envejeciendo la batería preliminar 1a a una alta temperatura de 60 °C a 100 °C durante de 1 hora a 6 horas. Por consiguiente, puede fabricarse la batería secundaria 1.

5 El envejecimiento a alta temperatura en la etapa (e) puede realizarse durante de 1 hora a 5 horas, más específicamente de 1 hora a 3 horas.

10 Cuando se realiza durante demasiado poco tiempo, es posible que no se obtenga el efecto previsto de la presente invención, pero cuando se realiza durante demasiado tiempo, el efecto previsto de la presente invención puede conseguirse realizando el proceso durante 1 hora o más. Como resultado, se observa que hay una gran diferencia. Por otro lado, ya que el tiempo de proceso aumenta, no es preferente.

15 Por lo tanto, el proceso puede realizarse durante de 1 hora a 6 horas, y teniendo en cuenta las propiedades de proceso, es más preferente que el proceso se realice durante de 1 hora a 3 horas.

El envejecimiento a alta temperatura en la etapa (e) puede realizarse a una temperatura de 60 °C a 100 °C, preferentemente de 75 °C a 90 °C.

20 Si la temperatura es inferior a la temperatura indicada, el tiempo es demasiado largo, o la temperatura no es suficiente para aplicar deformación al separador. Por tanto, es difícil conseguir el efecto previsto de la presente invención. Por otro lado, si la temperatura es demasiado alta, puede verse afectada en el material activo y similares, y por tanto, el rendimiento de la batería puede verse deteriorado.

25 En otras palabras, la presente invención puede conseguir el efecto previsto envejeciendo únicamente la batería secundaria a alta temperatura en el estado de SOC 25 a SOC 35, que está en el estado de carga de envío, una vez completado el proceso de activación. Como resultado, el deterioro del rendimiento de la batería, que puede producirse por la fuerte laminación cuando se fabrica la secundaria, pueden recuperarse de forma no destructiva.

30 <Ejemplo experimental 5>

La batería preliminar 1a que comprende el conjunto de electrodos laminado a una presión de 5 kgf/cm² se envejece a una alta temperatura de 75 °C durante 3 horas, y el cambio en el ciclo se ilustra en un gráfico de la figura 8.

35 <Ejemplo comparativo 3>

La batería preliminar 1a que comprende el conjunto de electrodos laminado a una presión de 5 kgf/cm² no se trata por separado.

40 Como resultado, haciendo referencia a la figura 8, se observa que cuando se realiza el envejecimiento a alta temperatura, se recupera el ciclo que se ha deteriorado debido a la laminación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una batería secundaria, que comprende:
 - 5 una etapa (a) de apilar de forma alterna un electrodo y un separador para fabricar un conjunto de electrodos; una etapa (b) de laminar el conjunto de electrodos a una presión de 5 kgf/cm² o más para unir el electrodo y el separador, que se proporcionan en el conjunto de electrodos, entre sí;
 - una etapa (c) de alojar el conjunto de electrodos en una caja de batería e inyectar un electrolito en la caja de batería para sellar la caja de batería, fabricando de este modo una batería preliminar;
 - 10 una etapa (d) de cargar y descargar de batería preliminar para activar la batería preliminar; y una etapa (e) de envejecer la batería preliminar a una alta temperatura de 60 °C a 100 °C durante de 1 hora a 6 horas para tratar térmicamente la batería preliminar.
2. El método de la reivindicación 1, en donde, en la etapa (e), el envejecimiento a alta temperatura se realiza durante de 1 hora a 3 horas.
3. El método de la reivindicación 1, en donde, en la etapa (e), el envejecimiento a alta temperatura se realiza a una temperatura de 75 °C a 90 °C.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa (d) comprende un proceso de cargar y descargar la batería preliminar una o más veces y un proceso de desgasificación.
5. El método de la reivindicación 4, en donde la desgasificación se realiza mediante el envejecimiento.
- 25 6. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa (d) comprende:
 - un proceso (d1) de cargar primariamente la batería preliminar;
 - un proceso (d2) de envejecer primariamente la primariamente cargada batería preliminar a temperatura ambiente de 23 °C a 27 °C;
 - 30 un proceso (d3) de envejecer primariamente la batería preliminar a una alta temperatura de 50 °C a 80 °C después del proceso (d2);
 - un proceso (d4) de envejecer secundariamente la batería preliminar a temperatura ambiente de 23 °C a 27 °C después del proceso (d3); y
 - un proceso (d5) de descargar primariamente la batería preliminar después del proceso (d4).
- 35 7. El método de la reivindicación 6, que comprende además un proceso de desgasificación adicional entre el proceso (d4) y el proceso (d5).
8. El método de la reivindicación 7, en donde el proceso de desgasificación adicional comprende un proceso de abrir la caja de batería de la batería preliminar y un proceso de sellar la caja de batería de nuevo.
- 40 9. El método de la reivindicación 6, en donde el proceso (d1) se realiza desde SOC 10 hasta SOC 100.
10. El método de la reivindicación 6, en donde el proceso (d2) se realiza durante de 1 día a 5 días.
- 45 11. El método de la reivindicación 6, en donde el proceso (d3) se realiza durante de 10 horas a 30 horas.
12. El método de la reivindicación 6, en donde el proceso (d4) se realiza durante de 10 horas a 30 días.
- 50 13. El método de la reivindicación 6, en donde el proceso (d5) se realiza para descargarse a 6,5 C durante 1 minuto a SOC 90.

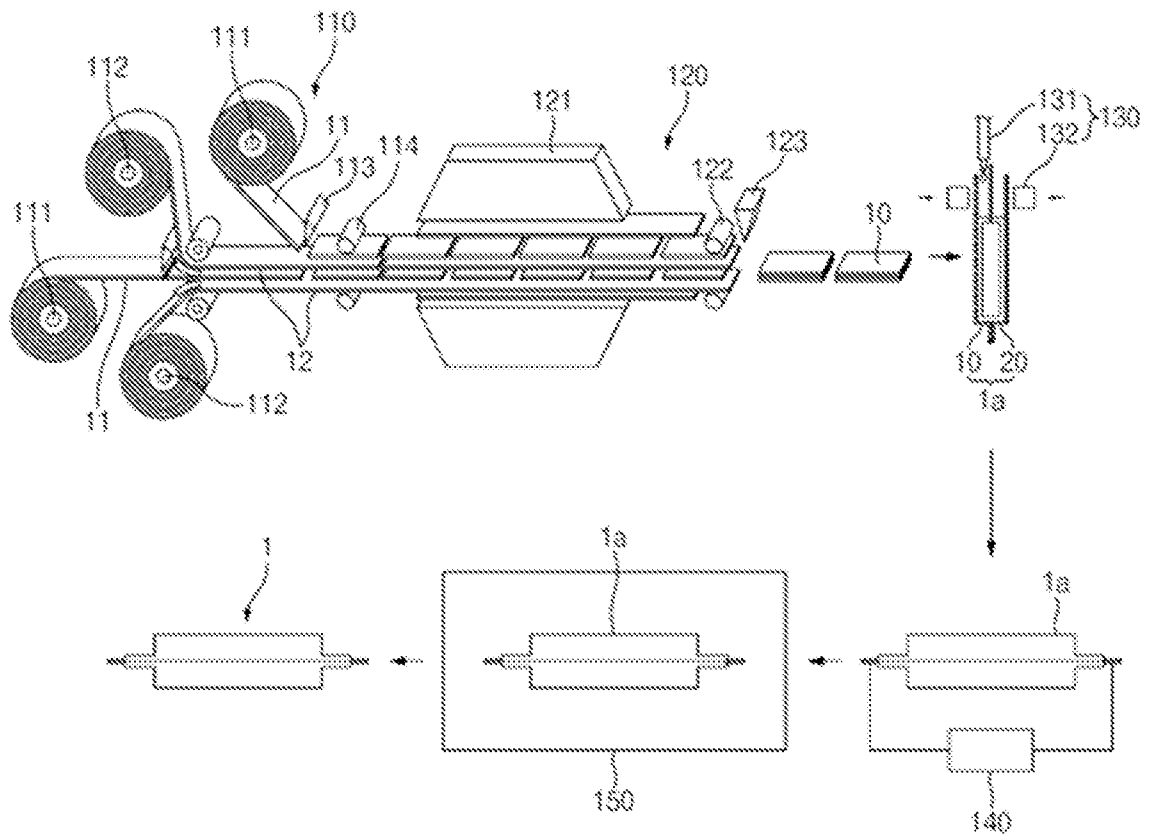


FIG.1

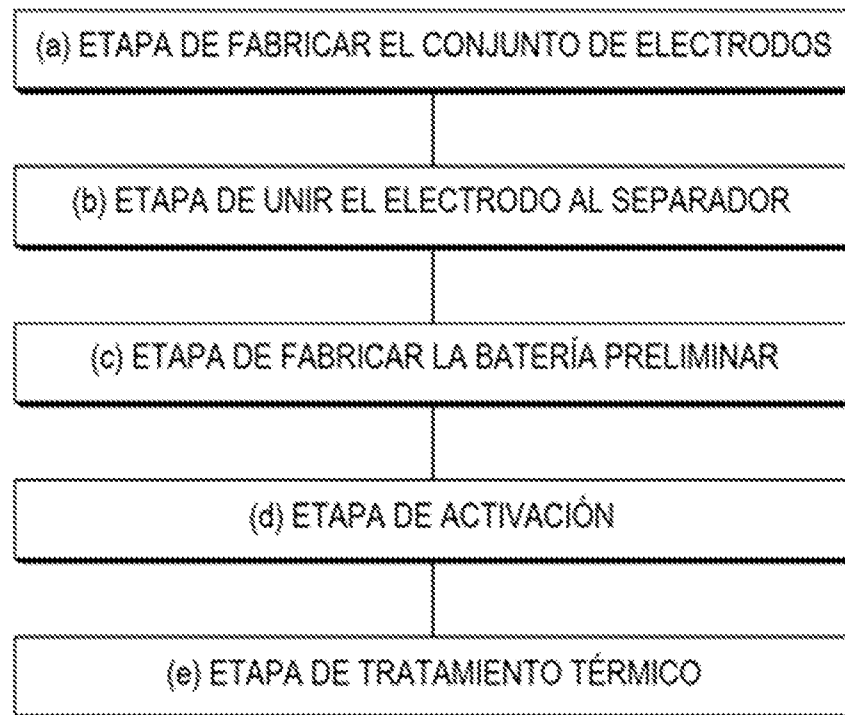


FIG.2

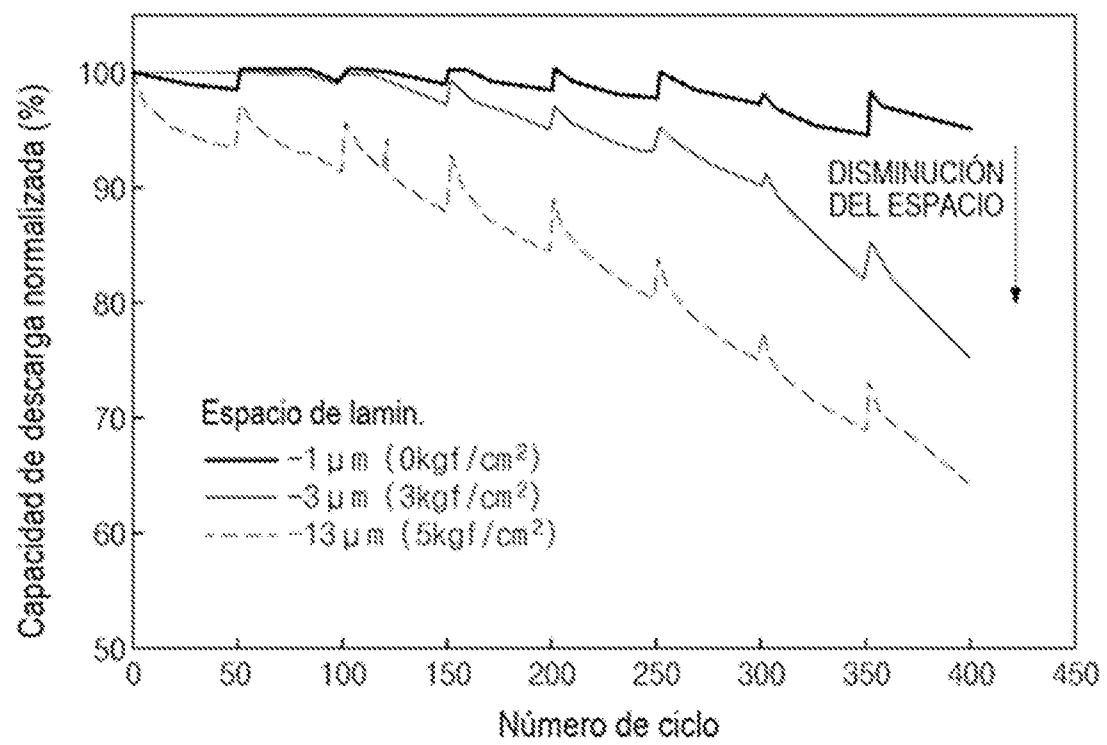


FIG.3

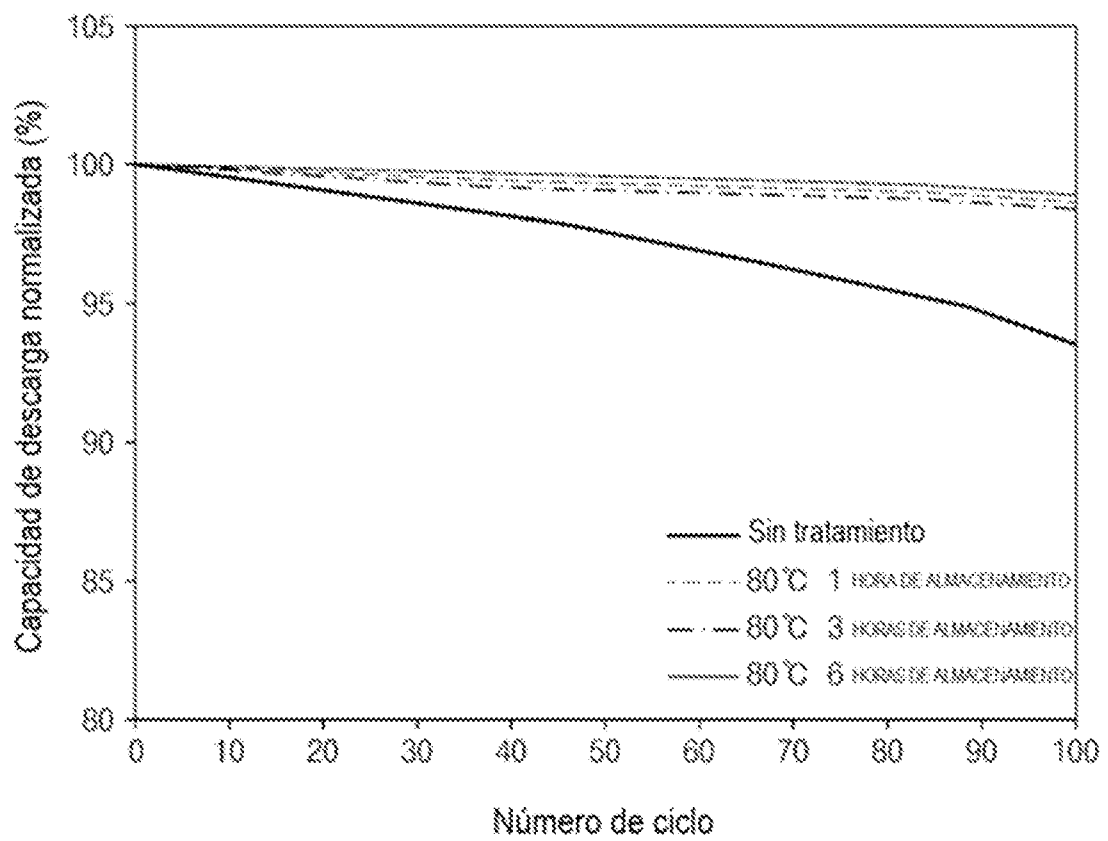


FIG.4

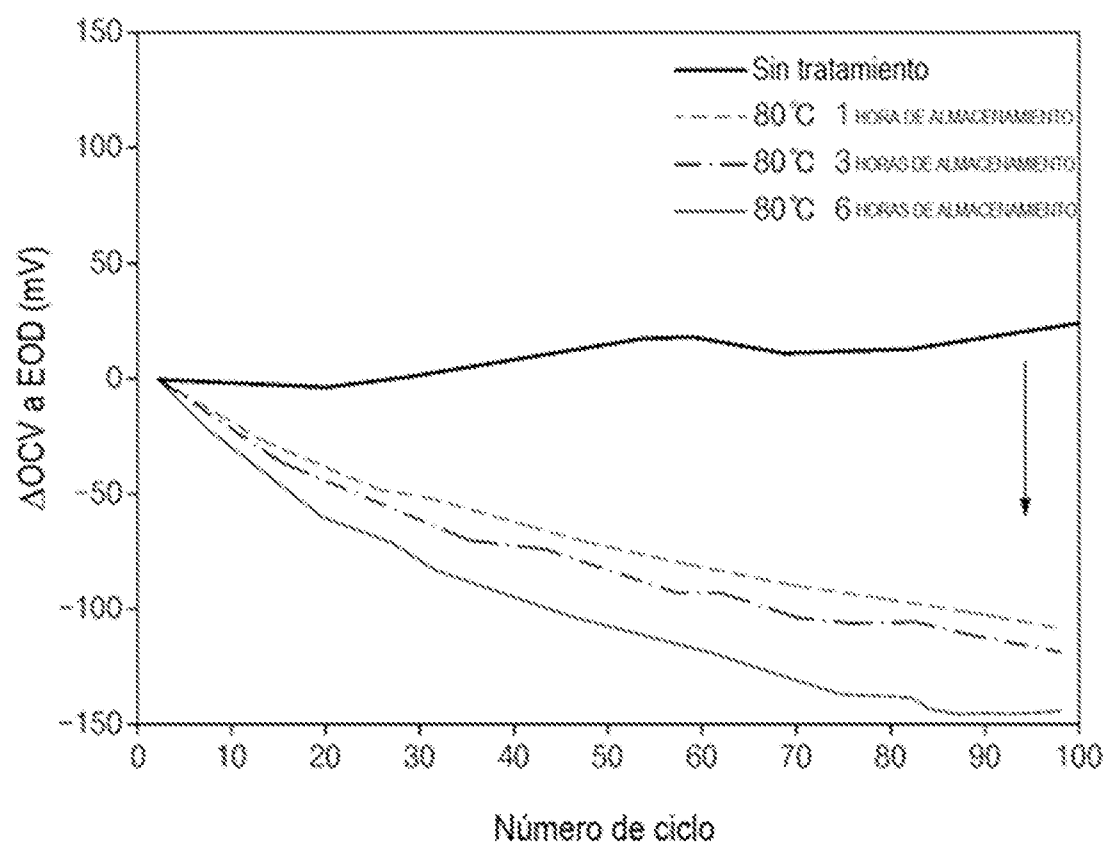


FIG.5

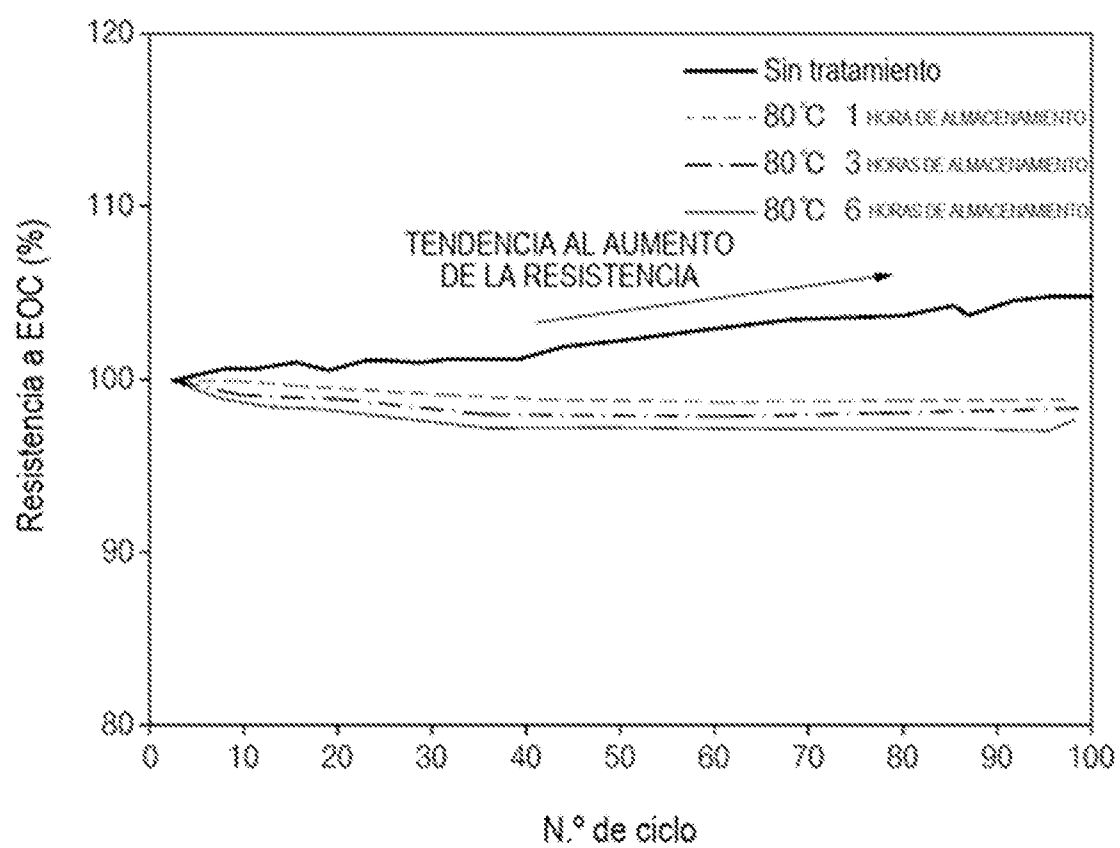


FIG.6

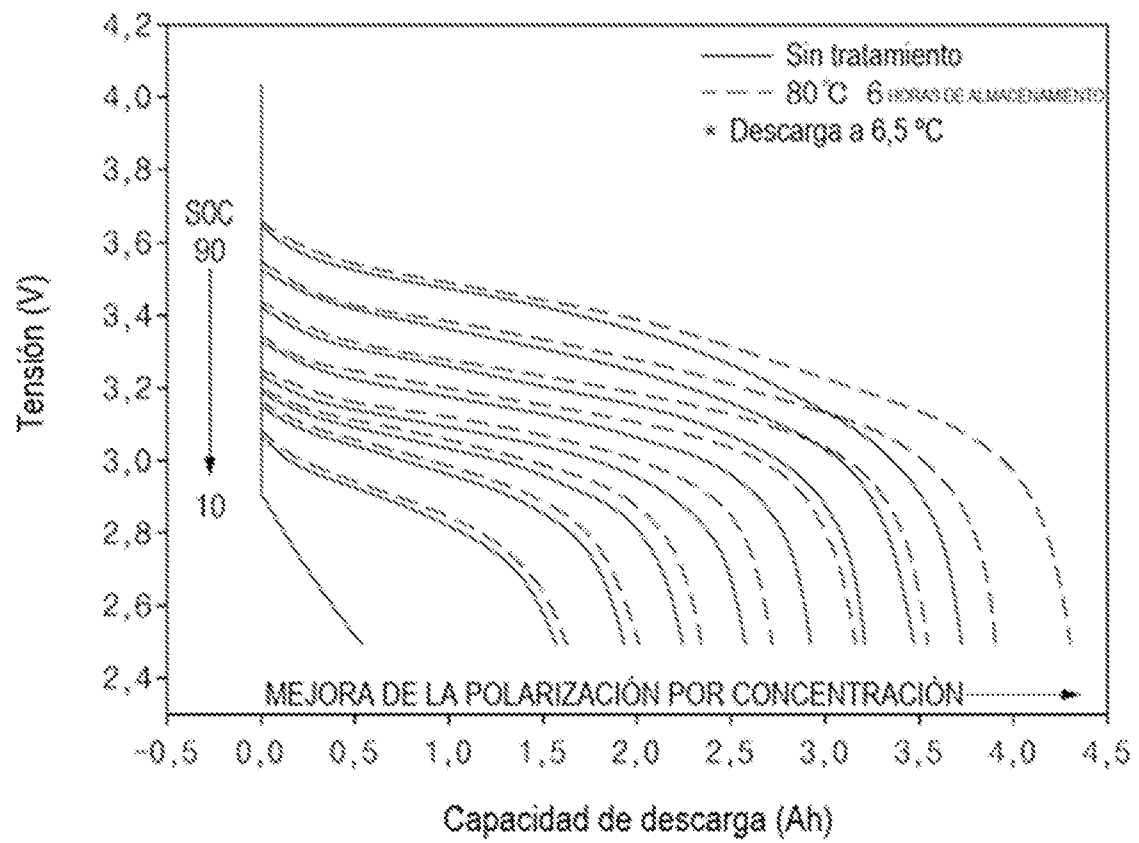


FIG.7

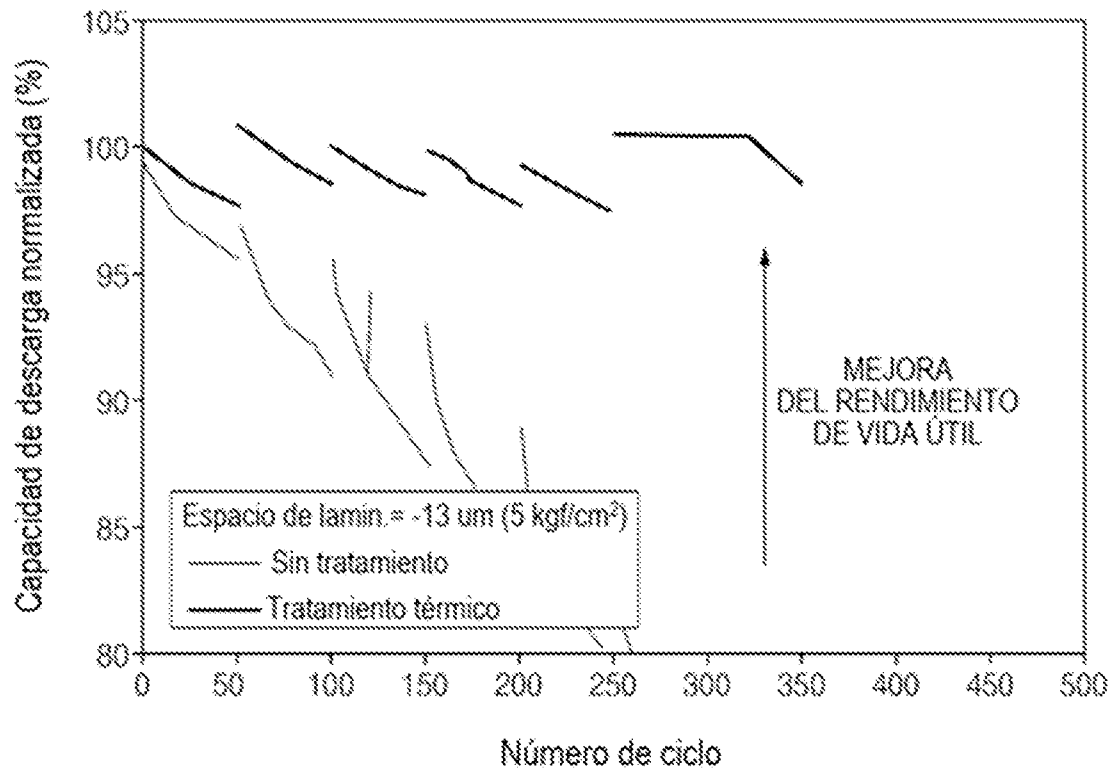


FIG. 8