

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 940 317**

51 Int. Cl.:

H01M 4/76 (2014.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/38 (2014.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/66 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2018 PCT/KR2018/003077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2018 WO18169337**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2018 E 18767599 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2023 EP 3486982**

54 Título: **Estructura**

30 Prioridad:

16.03.2017 KR 20170033414

15.03.2018 KR 20180030410

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.05.2023

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (50.0%)

Tower 1, 108, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu

Seoul 07335, KR y

**KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY (50.0%)**

72 Inventor/es:

PARK, EUNKYUNG;

CHOI, JANG WOOK;

KIM, BYUNG GON;

JANG, MINCHUL;

SON, BYOUNGKUK;

CHOI, JUNGHUN y

KANG, DONGHYEON

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 940 317 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

Estructura

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una estructura capaz de usarse para soportar un material activo de electrodo.

10 **Antecedentes de la técnica**

10 Con los desarrollos recientes en la industria electrónica, los dispositivos electrónicos se han vuelto más pequeños y más ligeros, y el uso de dispositivos electrónicos portátiles ha aumentado a raíz de los mismos. La necesidad de baterías secundarias que tengan una alta densidad de energía ha aumentado como fuente de alimentación de tales dispositivos electrónicos portátiles y los estudios sobre baterías secundarias de litio han estado en curso
15 activamente. Con esto, las baterías de iones de litio usadas como batería para vehículos eléctricos se han empleado en vehículos para recorridos de corta distancia debido a sus límites físicos (densidad de energía máxima de ~250 Wh/kg).

20 El metal de litio tiene una alta capacidad teórica de 3.862 mAh/g y un potencial estándar de electrodo bajo (-3,04 frente a SHE), lo que lo convierte en un material ideal como electrodo negativo de baterías secundarias de litio de alta densidad de energía. Sin embargo, el metal de litio no se ha comercializado como material de electrodo negativo de las baterías de litio debido a los problemas de seguridad que se producen por el cortocircuito interno de las baterías provocado por el crecimiento de dendritas de litio y similares. Además, el metal de litio produce una
25 reacción secundaria con un material activo o un electrolito que afecta en gran medida los cortocircuitos y la vida útil de las baterías. Por consiguiente, las tecnologías de estabilización de electrodos de metal de litio y supresión de dendritas son tecnologías principales que deben preceder al desarrollo de baterías secundarias de litio de próxima generación.

30 Se han estudiado continuamente diversos materiales activos de electrodo formados para suprimir tal crecimiento de dendritas de metal de litio e impedir una reacción entre el metal de litio y un electrolito líquido.

35 Por ejemplo, se ha desarrollado un material activo de electrodo negativo en el que el Au se deposita sobre una superficie interior de una cápsula con forma de cavidad, y con el Au como semilla, el interior de la cápsula con forma de cavidad se llena con metal de litio (Nature Energy 1, número de artículo: 16010 (2016), "Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth"). El material activo de electrodo negativo formado en una cápsula con forma de cavidad es capaz de asegurar la estabilidad en un electrolito líquido debido a su forma cerrada, sin embargo, el volumen de metal de litio que llena el interior de la cápsula con forma de cavidad no se controla fácilmente, y puede producirse un problema de reducción de la conductividad eléctrica cuando se conforma un electrodo debido a su forma esférica.

40 El documento de patente 2 se refiere a un catalizador de electrodo para su uso en una capa de catalizador de electrodo que incluye materiales particulados de metal catalítico portados sobre un soporte conductor con polímero electrolítico. El soporte conductor tiene una estructura hueca y los materiales particulados de metal catalítico están portados sobre la superficie interior y la superficie exterior del soporte conductor.

45 El documento de patente 3 se refiere generalmente a baterías de iones de litio, electrodos, nanofibras y métodos para producirlos. El documento tiene como objetivo proporcionar baterías que tengan (a) densidad de energía aumentada; (b) pulverización disminuida (alteración estructural debido a la expansión del volumen durante los procesos de litación/deslitación); y/o (c) vida útil aumentada. En algunas realizaciones se preparan nanofibras de
50 materiales de alta capacidad de energía (por ejemplo, cerámica) con nanoestructuras tales como dominios cristalinos discretos, mesoporos, núcleos huecos y similares.

55 El documento de patente 4 describe un conjunto de electrodos de membrana de celda de combustible que incluye dos electrodos y una membrana de intercambio de protones intercalada entre los dos electrodos. Cada electrodo incluye una capa de catalizador. La capa de catalizador incluye varios soportes de tubo que tienen conductividad electrónica, varias partículas de catalizador adsorbidas uniformemente en la pared interior de cada uno de la pluralidad de soportes de tubo y un conductor de protones cargado en cada uno de la pluralidad de soportes de tubo. Los soportes de tubo definen conjuntamente una pluralidad de pasos de gas de reacción para transferir gas de reacción a las superficies de la pluralidad de partículas de catalizador. Un extremo de cada uno de los soportes de tubo está conectado con la membrana de intercambio de protones.

60 En vista de lo anterior, se ha requerido el desarrollo de materiales activos que tengan una forma de controlar fácilmente la cantidad de material activo del electrodo dependiendo de la capacidad de la batería mientras se impide la formación de dendritas de metal de litio y una reacción entre el metal de litio y un electrolito líquido.

65

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

5 (Documento de patente 001) Patente coreana n.º 1155909, “negative electrode active material for lithium secondary battery, method for manufacturing the same and lithium secondary battery including the same”

(Documento de patente 002) Documento JP 2005 174 755 A

10 (Documento de patente 003) Documento EP 2 820 710 A1

(Documento de patente 004) Documento US 2013/034794 A1

Documentos no de patente

15 (Documento no de patente 001) Yan, *et al.*, Nature Energy 1, número de artículo: 16010 (2016), “Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth”

Divulgación

20 **Problema técnico**

Como resultado de extensos estudios en vista de lo anterior, la presente invención se refiere a una estructura capaz de soportar un material activo de electrodo, teniendo tal estructura un tubo que tiene una superficie interior que forma una cavidad en el tubo y dos extremos, en el que uno o ambos extremos están abiertos, y un metal, por ejemplo, un metal que tiene una reactividad favorable con un material activo de electrodo, se forma sobre la superficie interior del tubo. Los inventores han identificado que una estructura de este tipo es capaz de impedir un fenómeno de que el material activo de electrodo soportado en la misma crezca en forma de dendrita, y mejorar la estabilidad de la batería bloqueando una reacción entre el material activo de electrodo y un electrolito líquido.

30 Por consiguiente, una realización de la presente invención es proporcionar una estructura que tenga una forma capaz de mejorar la seguridad de batería soportando un material activo de electrodo.

Solución técnica

35 En vista de lo anterior, la presente invención proporciona una estructura que incluye un tubo que tiene una superficie interior que forma una cavidad y dos extremos, en el que uno o ambos extremos están abiertos, siendo el tubo adecuado para soportar un material activo de electrodo; un metal sobre la superficie interior del tubo; y metal de litio formado sobre el metal.

40 En una realización de la estructura, una relación de aspecto (a) de una sección longitudinal del tubo calculada mediante la siguiente ecuación 1 puede ser más de 1.

[Ecuación 1]

45 $a=L/D_{ex}$

En el presente documento, L es la longitud del tubo y D_{ex} es el diámetro exterior del tubo.

Efectos ventajosos

50 En una realización de una estructura según la presente invención, un metal sobre una superficie interior de un tubo incluido en la estructura puede ser capaz de impedir que un material activo de electrodo crezca en forma de dendrita formándose alrededor el metal, y también puede ser capaz de mejorar la seguridad de batería impidiendo una reacción con un electrolito líquido.

55 Específicamente, la estructura puede usarse como material activo de electrodo negativo que tiene un metal de litio soportado en la misma.

60 Además, la estructura con forma de tubo puede tener una forma de ambos extremos abiertos, y puede tener un efecto más ventajoso en cuanto a fijar una ruta de conducción eléctrica.

Además, la estructura puede ser una estructura con forma de tubo que tiene una relación de aspecto de más de 1, y la forma de tubo en sí misma que tiene una relación de aspecto de más de 1 puede ser una ruta de conducción eléctrica.

65

[Descripción de los dibujos]

5 Las figuras 1a y 1b son diagramas miméticos de una estructura según las realizaciones de la presente invención (figura 1a: la estructura antes de que se soporte el metal de litio, figura 1b: la estructura después de que se soporte el metal de litio).

Las figuras 2a y 2b son respectivamente diagramas miméticos que ilustran una sección longitudinal y una sección transversal de un tubo en una estructura según una realización de la presente invención.

10 La figura 3 es un diagrama mimético de un sistema de boquilla doble como dispositivo de radiación eléctrica usado en la preparación de una estructura según una realización de la presente invención.

15 Las figuras 4a a 4c son gráficos que muestran los resultados de pruebas de carga y descarga para semiceldas de litio fabricadas usando las estructuras de los ejemplos y los ejemplos comparativos de la presente invención.

20 La figura 5 muestra imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de observación de los cambios de forma de una semicelda de litio fabricada usando una estructura del ejemplo 1 antes y después de la carga y descarga (prístina: antes de la carga y la descarga; 20^a D: después de la 20^a descarga; 20^a C: después de la 20^a carga).

La figura 6 muestra imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de observación de una forma de crecimiento de metal de litio cuando se cargan las semiceldas de litio fabricadas usando las estructuras de los ejemplos y los ejemplos comparativos.

25 **Modo para la divulgación**

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle para iluminar la presente invención.

30 Los términos o expresiones usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse de manera limitada a los significados comunes o de diccionario, y deben interpretarse como significados y conceptos correspondientes a ideas tecnológicas de la presente invención basándose en el principio de que los inventores pueden definir de manera adecuada los conceptos de los términos para describir su propia invención de la mejor manera posible.

35 La presente invención se refiere a una estructura capaz de soportar un material activo de electrodo y, por ejemplo, se refiere a una estructura capaz de, cuando la estructura soporta el metal de litio como material activo de electrodo negativo, impedir una reacción directa entre el metal de litio y un electrolito líquido e impedir que el metal de litio crezca en forma de dendrita en un electrodo negativo de una batería de metal de litio.

40 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los dibujos adjuntos.

45 Las figuras 1a y 1b son diagramas miméticos de una estructura. La figura 1a se proporciona con fines de referencia y la figura 1b muestra una realización de la presente invención.

50 Haciendo referencia a la figura 1a, una estructura (10) puede incluir un tubo (11) que tiene ambos extremos (12) (uno mostrado) abiertos; y un metal (13) formado sobre la superficie interior del tubo (11). En la figura 1b, hay adicionalmente un metal (14) de litio formado sobre el metal (13).

Las figuras 2a y 2b son respectivamente diagramas miméticos que ilustran una sección longitudinal (figura 2(a)) y una sección transversal (figura 2(b)) del tubo en la estructura según una realización de la presente invención. Dentro del tubo se define una cavidad (15).

55 Haciendo referencia a las figuras 2a y 2b, la relación de aspecto (a) de la sección longitudinal del tubo (11) puede ser de más de 1.

60 En el presente documento, la relación de aspecto de la sección longitudinal del tubo (11) puede calcularse mediante la siguiente ecuación 1.

[Ecuación 1]

$$a=L/D_{ex}$$

65 En el presente documento, L es la longitud del tubo (11) y D_{ex} es el diámetro exterior del tubo (11).

5 Por ejemplo, en una realización la longitud del tubo (11) puede ser de 2 μm a 25 μm , preferiblemente de 3 μm a 15 μm , y más preferiblemente de 4 μm a 10 μm . Cuando la longitud del tubo es menor que el intervalo anterior, puede resultar difícil implementar el tubo que tiene una relación de aspecto de más de 1 mediante la ecuación 1. Además, cuando la longitud del tubo es mayor que el intervalo anterior, puede haber el problema de que la densidad de empaquetamiento sea baja y los poros del electrodo se hagan grandes incluso después de la laminación, de modo que disminuye la densidad de energía por volumen de celda.

10 En una realización, el diámetro exterior (D_{ex}) del tubo (11) puede ser de 0,2 μm a 2 μm , preferiblemente de 0,3 μm a 1,2 μm , más preferiblemente de 0,5 μm a 1 μm . Cuando el diámetro exterior es menor que el intervalo anterior, se reduce el volumen del metal (14) de litio contenido en la estructura (10), de modo que se reducen el efecto inhibitor de dendritas de litio y las duraciones de la vida útil por ciclo de la batería y disminuyen la capacidad específica del material activo y la densidad de energía por peso de la batería. Cuando el diámetro exterior es mayor que el intervalo anterior, resulta difícil mantener la forma del tubo en el procedimiento de fabricación y la forma de tubo puede romperse incluso durante los procedimientos de fabricación y laminación de electrodos, de modo que se reduce el efecto inhibitor de dendritas de litio.

15 Las dimensiones reales del tubo (11), tal como longitud L , diámetro exterior D_{ex} y diámetro interior D_{in} , pueden medirse con SEM (microscopio electrónico de barrido) o TEM (microscopio electrónico de transmisión).

20 La estructura (10) tiene una forma de tubo (11) que tiene una relación de aspecto de más de 1 ($a > 1$) tal como se describió anteriormente y el tubo (11) puede incluir un polímero a base de carbono y, por tanto, la estructura (10) en sí misma puede funcionar como ruta de conducción eléctrica.

25 Además, el tubo (11) tiene una forma cilíndrica que tiene uno o ambos extremos abiertos, y el tubo en sí mismo puede convertirse en una ruta de conducción eléctrica, y puede mejorarse la conductividad iónica mediante la humectación con electrolito líquido.

30 Cuando una estructura es una cápsula de tipo hueco que tiene una forma de esfera, la esfera tiene una forma cerrada y, por tanto, resulta difícil impregnar el líquido de electrolito en comparación con una forma de tubo, transferir iones de litio al interior de la estructura y controlar el volumen del metal de litio cargado en su interior. Además, cuando se forma un electrodo, su conductividad eléctrica puede disminuir debido a su forma de esfera.

35 La carcasa del tubo (11) puede presentar conductividad eléctrica, y también puede presentar conductividad de iones de litio.

En el presente documento, la carcasa del tubo (11) puede incluir carbono, y el carbono puede ser carbono amorfo.

40 Además, el tubo (11), y en particular la carcasa del tubo (11), puede ser poroso. Cuando aumenta el diámetro exterior del tubo, aumentará el grosor de la carcasa para reforzar la robustez. En este momento, si hay un poro en la carcasa, el electrolito puede penetrar en la carcasa, de modo que puede reducirse la resistencia de la batería. El tamaño de los poros puede oscilar entre 2 nm y 200 nm, y se prefiere que tenga una porosidad del 0% al 50% para mantener la robustez del tubo.

45 Mientras tanto, el metal (13) puede incluirse en una forma que se forma sobre la superficie interior del tubo (11), y el metal (13) puede incluirse en del 0,1% en peso al 25% en peso, preferiblemente del 0,1% en peso al 15% en peso y más preferiblemente del 0,5% en peso al 10% en peso basado en el peso total de la estructura (10), es decir, el peso total del tubo (11) y el metal (13).

50 Cuando el peso del metal (13) es menor que el intervalo, los sitios para la unión de un material activo de electrodo pueden no ser suficientes, y cuando el peso es mayor que el intervalo, la cantidad del metal (13) puede llegar a ser excesiva dando como resultado una disminución relativa de la cantidad de un material activo de electrodo para llenar, y como resultado, puede disminuir la capacidad específica del material activo de electrodo.

55 El metal (13) puede formarse sobre la superficie interior del tubo (11) en forma de partícula, y el metal (13) puede ser una partícula que tenga un diámetro de partícula de 1 nm a 50 nm, preferiblemente de 5 nm a 40 nm y más preferiblemente de 10 nm a 30 nm. Cuando el metal (13) tiene un diámetro de partícula de menos de 1 nm, las zonas para la unión del material activo de electrodo pueden no ser suficientes, lo que no puede inducir un crecimiento uniforme del material activo de electrodo, y cuando el diámetro de partícula es de más de 50 nm, aumentan las zonas para la formación del metal (13), lo que por tanto disminuye la capacidad específica del material activo de electrodo.

En la presente invención, el tubo (11) puede ser adecuado para soportar un material activo de electrodo.

65 El material activo de electrodo puede ser un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo usados habitualmente.

El material activo de electrodo positivo puede ser un óxido formado con litio y un metal de transición que tiene una estructura capaz de intercalación de litio y, por ejemplo, puede representarse mediante la siguiente fórmula química

5



10

En la fórmula química 1, $a=1$, $0,1 \leq x \leq 0,3$, $0,15 \leq y \leq 0,25$ y $0 \leq b \leq 0,05$, y M puede ser uno cualquiera seleccionado de los metales de transición o los elementos lantánidos, por ejemplo, seleccionado del grupo que consiste en Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, Zn y combinaciones de los mismos.

15

Los ejemplos típicos del material activo de electrodo negativo pueden incluir carbono a base de grafito, carbono amorfo tal como carbono no grafitizado, carbono cristalino y similares, y también puede usar óxidos compuestos metálicos tales como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) y $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos del grupo 1, el grupo 2 y el grupo 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 \leq x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); metal de litio; aleaciones de litio; aleaciones a base de silicio; aleaciones a base de estaño; óxidos metálicos tales como SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄ y Bi₂O₅; polímeros conductores tales como poliacetileno; materiales a base de Li-Co-Ni y similares, sin embargo, el material no está limitado a los mismos, y los materiales activos de electrodo negativo usados habitualmente pueden usarse sin límite. El metal (13) puede ser un metal que tenga una sobretensión baja con un material activo de electrodo en comparación con un colector de corriente de electrodo; o un metal que tenga una multifase con un material activo de electrodo.

20

25

Por ejemplo, cuando el material activo de electrodo es metal de litio, el metal que tiene una sobretensión baja en comparación con el Cu (colector de corriente) cuando se forma el metal de litio puede ser de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en Au, Zn, Mg, Ag, Al, Pt, In, Co, Ni, Mn y Si como metal que tiene una energía interfacial baja cuando se hace reaccionar con el metal de litio, y el metal que tiene una multifase con el metal de litio puede ser Ca como metal que tiene una pluralidad de sitios capaces de reaccionar con el metal de litio.

30

Además, el tubo (11) puede incluir un elemento semiconductor y un óxido del elemento semiconductor.

35

El óxido del elemento semiconductor puede incluir óxidos de elementos semiconductores del grupo 14 excepto carbono. El óxido del elemento semiconductor puede incluir óxidos de un elemento de Si, Ge o Sn.

El óxido del elemento semiconductor puede incluir SiO_x (en el presente documento, $0,3 \leq x \leq 1,2$), GeO_y (en el presente documento, $0,2 \leq y \leq 1,1$), SnO_z (en el presente documento, $0,3 \leq z \leq 1,2$) o combinaciones de los mismos y, por ejemplo, el óxido del elemento semiconductor puede ser SiO_x (en el presente documento, $0,3 \leq x \leq 1,2$) o GeO_y (en el presente documento, $0,2 \leq y \leq 1,1$).

40

La presente invención se refiere a una estructura capaz de mejorar la seguridad de batería soportando un material activo de electrodo y, por ejemplo, puede impedir, cuando la estructura soporta metal de litio como material activo de electrodo negativo, una reacción directa entre el metal de litio y un electrolito líquido mientras que impide que el metal de litio crezca en forma de dendrita en un electrodo negativo de una batería de metal de litio.

45

La presente invención se refiere a una estructura (10) que incluye un tubo (11) que tiene una superficie interior que forma una cavidad y dos extremos, en el que uno o los dos extremos están abiertos; un metal (13) incluido sobre la superficie interior del tubo (11); y metal (14) de litio formado sobre el metal (13) (véase, de manera ilustrativa, la figura 1b).

50

En el caso de una dendrita de litio, la eficiencia de ciclo no es buena, porque incluso si se suprime la dendrita de litio, se producen reacciones secundarias de la dendrita de litio con la disolución de electrolito. Por tanto, en el desarrollo de una batería con una vida útil larga de, por ejemplo, 500 ciclos o más, puede ser más ventajoso aplicar la estructura (10) que incluye el metal (14) a un electrodo negativo de una batería de metal de litio en comparación con la estructura (10) que no incluye el metal (14).

55

En una superficie de contacto entre el metal (13) y el metal (14) de litio, puede formarse una aleación del metal (13) y el metal (14) de litio. La aleación puede ser Li_xAu, y en el presente documento, x puede ser un número real de $0 < x \leq 3,75$.

60

Mientras tanto, una cavidad (15, mostrada en las figuras 2a y 2b) en el interior del tubo (11) que incluye el metal (13) puede llenarse con el metal (14) de litio.

65

El metal (14) de litio puede llenar el interior de la cavidad (15) mientras que crece a través de la unión con el metal (13), y el volumen del metal (14) de litio que llena el interior de la cavidad (15) puede calcularse mediante la siguiente ecuación 2 usando una razón volumétrica (α) del metal de litio con respecto al volumen libre del tubo (11), que es de $0 < \alpha \leq 1$.

[Ecuación 2]

$$\alpha = V_{Li} / V_F$$

5 En la ecuación 2, V_F es el volumen libre del tubo y V_{Li} es el volumen del metal de litio, y el V_F se calcula mediante la siguiente ecuación 3:

[Ecuación 3]

10

$$V_F = \pi (D_{in}/2)^2 L$$

En la ecuación 3, D_{in} es el diámetro interior del tubo y L es la longitud del tubo.

15 A medida que aumenta el valor de α en el intervalo de $0 < \alpha \leq 1$, aumenta el volumen del metal de litio incluido en la estructura (10) y, por consiguiente, puede mejorarse duración de la vida útil por ciclo de una batería.

20 Por ejemplo, en una realización, la longitud del tubo (11) puede ser de $2 \mu\text{m}$ a $25 \mu\text{m}$, preferiblemente de $3 \mu\text{m}$ a $15 \mu\text{m}$, y más preferiblemente de $4 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$. Cuando la longitud del tubo es menor que el intervalo anterior, puede resultar difícil implementar el tubo que tiene una relación de aspecto de más de 1 mediante la ecuación 1. Además, cuando la longitud del tubo es mayor que el intervalo anterior, puede haber el problema de que la densidad de empaquetamiento sea baja y los poros del electrodo se hagan grandes incluso después de la laminación, de modo que disminuye la densidad de energía por volumen de celda.

25 En una realización, el diámetro interior (D_{in}) del tubo (11) puede ser de $0,1 \mu\text{m}$ a $1,8 \mu\text{m}$, preferiblemente de $0,2 \mu\text{m}$ a $1,1 \mu\text{m}$, más preferiblemente de $0,4 \mu\text{m}$ a $0,9 \mu\text{m}$. Cuando el diámetro interior es menor que el intervalo anterior, puede reducirse el volumen del metal (14) de litio contenido en la estructura (10), de modo que se reducen el efecto inhibitor de dendritas de litio y las duraciones de la vida útil por ciclo de la batería y disminuyen la capacidad específica del material activo y la densidad de energía por peso de la batería. Cuando el diámetro interior es mayor que el intervalo anterior, resulta difícil mantener la forma del tubo en el procedimiento de fabricación y la forma de tubo puede incluso romperse durante los procedimientos de fabricación y laminación de electrodos, de modo que se reduce el efecto inhibitor de dendritas de litio.

35 Método para preparar la estructura

También se divulga un método para preparar una estructura que incluye (S1) formar un precursor de tubo sometiendo a radiación eléctrica una disolución de precursor metálico y una disolución de polímero a base de carbono; (S2) someter a un primero tratamiento térmico el precursor de tubo; y (S3) someter a un segundo tratamiento térmico el primer precursor de tubo tratado térmicamente, y el método incluye además (S4) formar metal de litio en el interior del tubo obtenido en (S3).

45 En el método para preparar una estructura según una realización de la presente invención, las temperaturas del primer tratamiento térmico y el segundo tratamiento térmico son todas diferentes, y la temperatura del segundo tratamiento térmico puede ser relativamente mayor que la temperatura del primer tratamiento térmico.

A continuación en el presente documento, el método para preparar una estructura según una realización de la presente invención se describirá con detalle para cada etapa.

50 En la etapa (S1), puede formarse un precursor de tubo sometiendo a radiación eléctrica una disolución de precursor metálico y una disolución de polímero a base de carbono.

55 La radiación eléctrica puede llevarse a cabo a través de un método de radiación eléctrica usando una boquilla doble que incluye boquillas laterales interiores y laterales exteriores, y puede llevarse a cabo en un intervalo de tensión de 10 kV a 20 kV y a una distancia de la punta al colector (TCD) de 5 cm a 20 cm con acero inoxidable de uso (*steel use stainless*, SUS) como colector usando un radiador eléctrico a alta presión.

60 La radiación eléctrica puede usar métodos de radiación eléctrica usados habitualmente en la técnica. Por ejemplo, puede usarse un sistema de boquilla doble ilustrado en la figura 3 (Adv. Mater., 2010, 22, 496, incorporado en el presente documento como referencia).

Un precursor de tubo con forma de núcleo-carcasa puede formarse inyectando la disolución de precursor metálico y la disolución de polímero a base de carbono en las boquillas laterales interiores y laterales exteriores, respectivamente, y sometiéndolas a radiación eléctrica.

La disolución de precursor metálico puede prepararse disolviendo un precursor metálico y un polímero en un disolvente.

5 En el presente documento, la disolución de precursor metálico puede incluir el precursor metálico en del 0,1% en peso al 5% en peso, el polímero en del 1% en peso al 20% en peso y el disolvente en del 75% en peso al 95% en peso basado en el peso total de la disolución de precursor metálico.

10 El precursor metálico puede ser de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en alcóxidos, acetatos de acetilo, nitratos, oxalatos, haluros y cianuros que incluyen metales, y específicamente, el metal puede ser de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en Au, Zn, Mg, Ag, Al, Pt, In, Co, Ni, Mn, Si y Ca.

Además, cuando el metal es Au, el precursor de Au puede ser de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en HAuCl_4 , $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AuCl_3 y AuCl .

15 Cuando el precursor metálico está incluido en menos del 0,1% en peso, el metal que desempeña el papel de un metal semilla para el crecimiento del metal de litio puede no formarse suficientemente en el interior de la estructura, y el interior del tubo puede no llenarse con metal de litio hasta un nivel objetivo, y cuando el contenido es de más del 5% en peso, la cantidad del metal formado aumenta con respecto al peso total de la estructura, lo que puede reducir relativamente la cantidad del metal de litio formado en el interior de la estructura, y como resultado, puede disminuir la propiedad de duración de la vida útil por ciclo de una batería.

20 Además, el polímero puede ser de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en poli(metacrilato de metilo) (PMMA), polivinilpirrolidona (PVP), poli(acetato de vinilo) (PVAc), poli(alcohol vinílico) (PVA), poliestireno (PS) y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), y pueden usarse de manera amplia normalmente polímeros capaces de eliminarse a la temperatura de carbonización de un polímero a base de carbono.

25 Cuando el polímero está incluido en menos del 1% en peso, formar el precursor de tubo usando radiación eléctrica resulta difícil, y cuando el contenido es de más del 20% en peso, el polímero permanece sin retirarse suficientemente en el primer tratamiento térmico, disminuyendo de ese modo el rendimiento de batería.

30 El disolvente puede ser de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAC), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF) y mezclas de los mismos.

35 Cuando el disolvente está incluido en menos del 75% en peso, puede resultar difícil preparar la disolución de precursor metálico, y cuando el contenido es de más del 95% en peso, las cantidades del precursor metálico y el polímero disminuyen relativamente dificultando la formación del metal en el interior de la estructura hasta un nivel objetivo.

40 La disolución de polímero a base de carbono puede prepararse disolviendo un polímero a base de carbono en un disolvente.

45 El polímero a base de carbono puede ser de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en poli(acrilonitrilo) (PAN), polianilina (PANI), polipirrol (PPY), poliimida (PI), polibencimidazol (PBI), polipirrolidona (Ppy), poliamida (PA), poliamida-imida (PAI), poliaramida, melamina, melamina-formaldehído y mica de flúor. Mientras tanto, la densidad del carbono incluido en el tubo puede ser de desde $2,0 \text{ g/cm}^3$ hasta $2,5 \text{ g/cm}^3$.

50 La disolución de polímero a base de carbono puede prepararse disolviendo del 1% en peso al 20% en peso del polímero a base de carbono en del 80% en peso al 99% en peso del disolvente basado en el peso total de la disolución de polímero a base de carbono.

55 Cuando el polímero a base de carbono está incluido en menos del 1% en peso, el peso del polímero a base de carbono puede no ser suficiente para formar el tubo y el tubo puede no formarse después de la radiación eléctrica, y cuando el contenido es de más del 20% en peso, la concentración de la disolución de polímero a base de carbono puede ser excesivamente alta y la radiación eléctrica puede no progresar de manera uniforme.

60 Cuando el disolvente está incluido en menos del 80% en peso, la concentración de la disolución de polímero a base de carbono puede ser excesivamente alta y la radiación eléctrica puede no progresar de manera uniforme, y cuando el contenido es de más del 99% en peso, puede no formarse una forma de tubo después de la radiación eléctrica.

El disolvente usado en la preparación de la disolución de precursor metálico y la disolución de polímero a base de carbono pueden ser iguales o diferentes entre sí.

65 En la etapa (S2), el precursor de tubo se somete al primer tratamiento térmico a través de calentamiento, y puede eliminarse el polímero incluido en el núcleo del precursor de tubo.

En el presente documento, la temperatura de calentamiento del primer tratamiento térmico puede ser de desde 200°C hasta 700°C, y el tratamiento térmico puede llevarse a cabo mientras se eleva la temperatura. Puede formarse un metal retirándose el polímero incluido en el núcleo del precursor de tubo y reduciéndose el precursor metálico mientras se eleva la temperatura en el primer tratamiento térmico.

Cuando la temperatura del primer tratamiento térmico es menor de 200°C, puede no eliminarse el polímero incluido en el núcleo del precursor de tubo y tampoco puede reducirse el precursor metálico, y cuando la temperatura es mayor que 700°C, puede producirse el problema de que se forme el metal no sólo sobre la superficie interior del tubo, sino también sobre la superficie exterior del tubo.

Se forma un metal sobre la superficie interior del tubo a través de una reacción de reducción mediante el tratamiento térmico, y el metal puede tener forma de partícula con tamaños nanométricos de partícula de 1 nm a 50 nm.

Mientras tanto, el primer tratamiento térmico puede llevarse a cabo bajo una atmósfera inerte, y específicamente, la atmósfera inerte puede estar formado por uno o más tipos de gases inertes seleccionados del grupo que consiste en Ar, N₂, He, Ne y Xe.

En la etapa (S3), el precursor de tubo sometido a primer tratamiento térmico se somete a un segundo tratamiento térmico a través de calentamiento, y la carcasa del precursor de tubo puede carbonizarse para formar una estructura de tubo que incluye carbono.

En el presente documento, la temperatura de calentamiento del segundo tratamiento térmico puede ser mayor de 700°C y menor de o igual a 1000°C. Cuando la temperatura del segundo tratamiento térmico es de 700°C o menor, puede no producirse completamente la carbonización, y cuando la temperatura es mayor de 1000°C, las propiedades físicas de la estructura de tubo formada pueden degradarse debido al tratamiento a alta temperatura.

Particularmente, en el segundo tratamiento térmico, pueden formarse poros con tamaño controlado en la carcasa de tubo a una temperatura de calentamiento de aproximadamente 800°C dentro de un intervalo de temperatura de calentamiento de 700 a 1000°C. Por ejemplo, en el intervalo de temperatura de calentamiento durante el segundo tratamiento térmico, los poros se hacen más pequeños a medida que la temperatura es mayor de 800°C y los poros se hacen más grandes a medida que la temperatura de calentamiento es menor de 800°C. Por tanto, el tamaño de poro puede controlarse controlando la temperatura de calentamiento dentro del intervalo de temperatura de calentamiento.

En la etapa (S4), se forma metal de litio en el interior de la estructura de tubo.

Un método de formación de metal de litio en el interior de la estructura de tubo puede usar un tipo de método seleccionado del grupo que consiste en chapado electrolítico, chapado no electrolítico y deposición, sin embargo, el método no se limita a los mismos, y los métodos capaces de formar metal de litio en el interior de la estructura de tubo y llenar la estructura de tubo con el metal de litio pueden usarse ampliamente.

Una fuente de litio para formar el metal de litio puede ser de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en sales de litio, lingote de litio y óxidos de metal de litio, pero no se limita a los mismos, siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar iones de litio.

La sal de litio puede ser de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(C₂F₅SO₃)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(CaF_{2a+1}SO₂)(CbF_{2b+1}SO₂) (en las que a y b son números naturales, y preferiblemente 1 ≤ a ≤ 20 y 1 ≤ b ≤ 20), LiCl, LiI y LiB(C₂O₄)₂.

El óxido de metal de litio ser de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en LiMO₂ (M=Co, Ni, Mn), Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄⁺ (0 ≤ x ≤ 0,3) y LiNi_{1-x}M_xO₂ (M=Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, y 0,01 ≤ x ≤ 0,3). Por ejemplo, el óxido de metal de litio puede ser LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, Li(Ni_aMn_bCo_c)O₂ (a+b+c=1), LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ o LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O₂.

La estructura con el metal de litio soportado preparada tal como anteriormente puede usarse como material activo de electrodo negativo de una batería de metal de litio, y puede ser capaz de resolver los problemas de formación de dendritas de metal de litio, un problema crónico de las baterías de metal de litio existentes, la inestabilidad interfacial provocado por el mismo.

Modo para la invención

A continuación en el presente documento, se proporcionan ejemplos preferidos para iluminar la presente invención, sin embargo, los siguientes ejemplos son sólo con fines ilustrativos, y resulta obvio para los expertos en la técnica que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones dentro del alcance y las ideas tecnológicas de la presente invención, y que tales cambios y modificaciones también pertenecen al alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1: Preparación de estructura (referencia - no es parte del contenido reivindicado)

1-1. Formación de precursor de tubo mediante radiación eléctrica

5 Se preparó una disolución de precursor metálico disolviendo el 0,5% en peso de HAuCl_4 (un precursor metálico), el 11% en peso de PMMA (un polímero), en el 88,5% en peso de un disolvente. En el presente documento, como disolvente, se usó un disolvente mixto que mezcla dimetilformamida (DMF) y acetona en una razón en peso de 85:15.

10 Se preparó una disolución de polímero a base de carbono disolviendo el 13% en peso de PAN (un polímero a base de carbono) en el 87% en peso de dimetilformamida (DMF) (un disolvente).

15 Se introdujeron la disolución de precursor metálico y la disolución de polímero a base de carbono en una boquilla interior y una boquilla exterior, respectivamente, de un sistema de boquilla doble que incluye una boquilla interior y una boquilla exterior (Adv. Mater., 2010, 22, 496, incorporado en el presente documento como referencia), y se sometieron a radiación eléctrica para formar un precursor de tubo.

Las condiciones durante la radiación eléctrica se establecieron de la siguiente manera.

- 20 • Humedad relativa: 15%
 - Potencia de radiación eléctrica: 14,5 kV
 - Salida de disolución de radiación (velocidad de flujo)
- 25 : núcleo=0,9 ml/h (razón 1,3/2), carcasa=1,4 ml/h

1-2. Primer tratamiento térmico y reducción

30 Se sometió a tratamiento térmico el precursor de tubo en un horno a 280°C para eliminar el PMMA incluido en el núcleo del precursor de tubo, y se elevó la temperatura para reducir el HAuCl_4 y formar partículas de Au sobre la superficie interior de la carcasa de precursor de tubo.

1-3. Segundo tratamiento térmico y carbonización

35 Después de eso, se carbonizó el PAN del precursor de tubo a 850°C para formar una estructura de tubo que tiene Au formado sobre la superficie interior de la misma.

Ejemplo 2: Preparación de la estructura con metal de litio formado

40 Se formó metal de litio en el interior de la estructura de tubo que tiene Au formado sobre la superficie interior del ejemplo de referencia 1 a través de chapado electrolítico. En el presente documento, se usó LiClO_4 (una sal de litio) como fuente de litio.

45 En el presente documento, se llevó a cabo el chapado electrolítico haciendo fluir una corriente en una semicelda de litio fabricada usando un método tal como a continuación con densidad de corriente de 1 mA/cm².

Preparación de electrodo negativo

50 Se mezclaron la estructura preparada en el ejemplo de referencia 1, carbono Super-P que es un conductor, y PVdF que es un aglutinante en una razón en peso de 95:2,5:2,5, luego se recubrió la mezcla sobre un colector de corriente de Cu, y se secó el resultado para preparar un electrodo negativo.

Electrolito líquido

55 Como electrolito líquido, se mezclaron y usaron un electrolito líquido disolviendo bis-trifluorometanosulfonimida de litio (LiTFSI) 1 M en un disolvente mixto de 1,2-dimetoxietano (DME) y 1,3-dioxolano (DOL) (razón volumétrica 1:1), y un electrolito líquido de LiNO_3 al 1%.

Separador

Se usó un separador de polietileno como separador.

65 Se fabricó una semicelda de litio usando el electrodo negativo preparado, el separador de polietileno y el electrolito líquido.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una lámina de Cu simple.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una estructura con forma de tubo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que no está incluido un metal sobre la superficie interior del tubo.

Ejemplo de preparación: Fabricación de semicelda de litio

Preparación de electrodo negativo

Se mezclaron cada estructura preparada en el ejemplo de referencia 1 y el ejemplo comparativo 2, carbono Super-P que es un conductor, y PVdF que es un aglutinante en una razón en peso de 95:2,5:2,5, luego se recubrió la mezcla sobre un colector de corriente de Cu, y se secó el resultado para preparar un electrodo negativo.

Electrolito líquido

Como electrolito líquido, se mezclaron y usaron un electrolito líquido disolviendo bis-trifluorometanosulfonimida de litio (LiTFSI) 1 M en un disolvente mixto de 1,2-dimetoxietano (DME) y 1,3-dioxolano (DOL) (razón volumétrica 1:1), y un electrolito líquido de LiNO_3 al 1%.

Separador

Se usó un separador de polietileno como separador.

Se fabricó una semicelda de litio usando el electrodo negativo preparado, el separador de polietileno y el electrolito líquido.

Ejemplo de prueba 1: Prueba de la propiedad de carga y descarga

Se realizaron la carga y descarga en la semicelda de litio preparada en el ejemplo de preparación usando cada una de las estructuras del ejemplo de referencia 1 y el ejemplo comparativo 2, y el colector de corriente de Cu del ejemplo comparativo 1. Se llevó a cabo la prueba de carga y descarga a una densidad de corriente de 1 mAh/cm^2 con una capacidad de descarga de 1 mAh/cm^2 , una tensión de bloqueo de 1 V de carga.

Las figuras 4a a 4c muestran gráficos de los resultados de la prueba de carga y descarga para las semiceldas de litio fabricadas usando las estructuras de los ejemplos de referencia y los ejemplos comparativos.

Haciendo referencia a las figuras 4a a 4c, se observó que la semicelda de litio fabricada usando la estructura preparada en el ejemplo de referencia 1 no presentó una disminución de capacidad hasta los 300 ciclos.

Ejemplo de prueba 2: Observación de los cambios de forma de la estructura dependiendo de la carga y descarga

Se observaron los cambios de forma realizados por la estructura con forma de tubo del ejemplo de referencia 1 antes de la prueba de propiedades de carga y descarga (prístina) y cuando se cargó y descargó la semicelda de litio del ejemplo de prueba 1.

La figura 5 muestra imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de observación de los cambios de forma de la semicelda de litio fabricada usando la estructura del ejemplo de referencia 1 antes y después de la carga y descarga (prístina: antes de la carga y descarga; 20ª D: después de la 20ª descarga; 20ª C: después de la 20ª carga).

Haciendo referencia a la figura 5, se observó que el Au que tenía tamaños de partícula de 15 nm a 20 nm se dispersó de manera uniforme sobre la superficie interior del tubo de la estructura con forma de tubo antes de la carga y la descarga. Además, se observó que el metal de litio se unió en primer lugar al Au en el interior del tubo para formar una aleación de tipo Li_xAu (x es un número real de $0 < x \leq 3,75$) cuando se cargó y descargó, y particularmente, el metal de litio se formó sólo en el interior del tubo y escapó después de la 20ª carga y descarga.

Ejemplo de prueba 3: Observación de la forma de crecimiento de metal de litio

Se observó una forma de crecimiento de metal de litio después de la 20ª carga en la prueba de propiedades de carga y descarga del ejemplo de referencia de prueba 1.

La figura 6 muestra imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de observación de una forma de crecimiento de metal de litio cuando se cargaron y descargaron las semiceldas de litio fabricadas usando las estructuras de los ejemplos y los ejemplos comparativos.

5 Haciendo referencia a la figura 6, se observó que la semicelda de litio fabricada usando la estructura preparada en el ejemplo de referencia 1 tenía una formación reducida de dendritas de metal de litio en comparación con el ejemplo comparativo después de la 20ª carga.

10 Anteriormente en el presente documento, la presente invención se ha descrito con referencia a realizaciones y dibujos limitados, sin embargo, la presente invención no se limita a los mismos, y pueden realizarse diversas modificaciones y cambios por aquellos que tienen un conocimiento habitual en el campo de la tecnología al que pertenece la presente invención dentro de las ideas tecnológicas de la presente invención y el alcance de equivalentes de las reivindicaciones adjuntas.

15 **Números de referencia**

10: Estructura

11: Tubo

20

D_{ex}: Diámetro exterior de tubo

D_{in}: Diámetro interior de tubo

25

12: Extremo de tubo (el tubo puede ser de 2 extremos)

13: Metal

30

14: Material activo de electrodo

15: Cavidad

REIVINDICACIONES

1. Estructura que comprende:

5 un tubo que tiene una superficie interior que forma una cavidad y dos extremos, en el que uno o ambos extremos están abiertos, siendo el tubo adecuado para soportar un material activo de electrodo;
un metal sobre la superficie interior del tubo; y
10 metal de litio formado sobre el metal.

2. Estructura según la reivindicación 1, en la que el tubo tiene una relación de aspecto (a) de una sección longitudinal calculada mediante la ecuación 1; y

15 en la que la relación de aspecto (a) es de más de 1:

[Ecuación 1]

$$a=L/D_{ex}$$

20 en la ecuación 1, L es la longitud del tubo tubo y D_{ex} es el diámetro exterior del tubo.

3. Estructura según la reivindicación 1, en la que el tubo comprende carbono.

25 4. Estructura según la reivindicación 1, en la que el tubo es poroso.

5. Estructura según la reivindicación 1, en la que el metal está incluido en una cantidad del 0,1% en peso al 25% en peso con respecto al peso total del tubo y el metal.

30 6. Estructura según la reivindicación 1, en la que el metal está presente como una partícula que tiene un diámetro de partícula de 1 nm a 50 nm.

7. Estructura según la reivindicación 1, en la que el metal incluido sobre la superficie interior del tubo es uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en Au, Zn, Mg, Ag, Al, Pt, In, Co, Ni, Mn, Si y Ca.

35 8. Estructura según la reivindicación 1, en la que el material activo de electrodo es un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo.

9. Estructura según la reivindicación 8, en la que el material activo de electrodo negativo comprende un metal de litio.

40 10. Estructura según la reivindicación 1, en la que la razón volumétrica (α) del metal de litio con respecto al volumen libre del tubo es $0 < \alpha \leq 1$ mediante la siguiente ecuación 2:

45 [Ecuación 2]

$$\alpha=V_{Li}/V_F$$

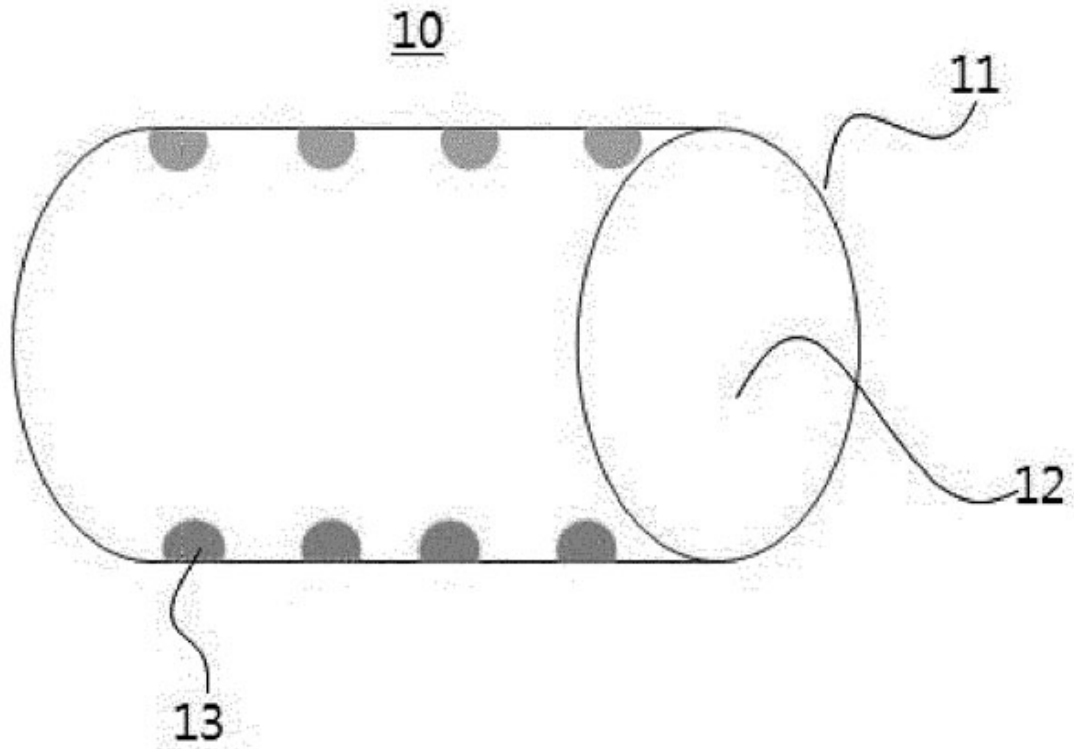
50 en la ecuación 2, V_F es el volumen libre del tubo y V_{Li} es el volumen del metal de litio, y el V_F se calcula mediante la siguiente ecuación 3:

[Ecuación 3]

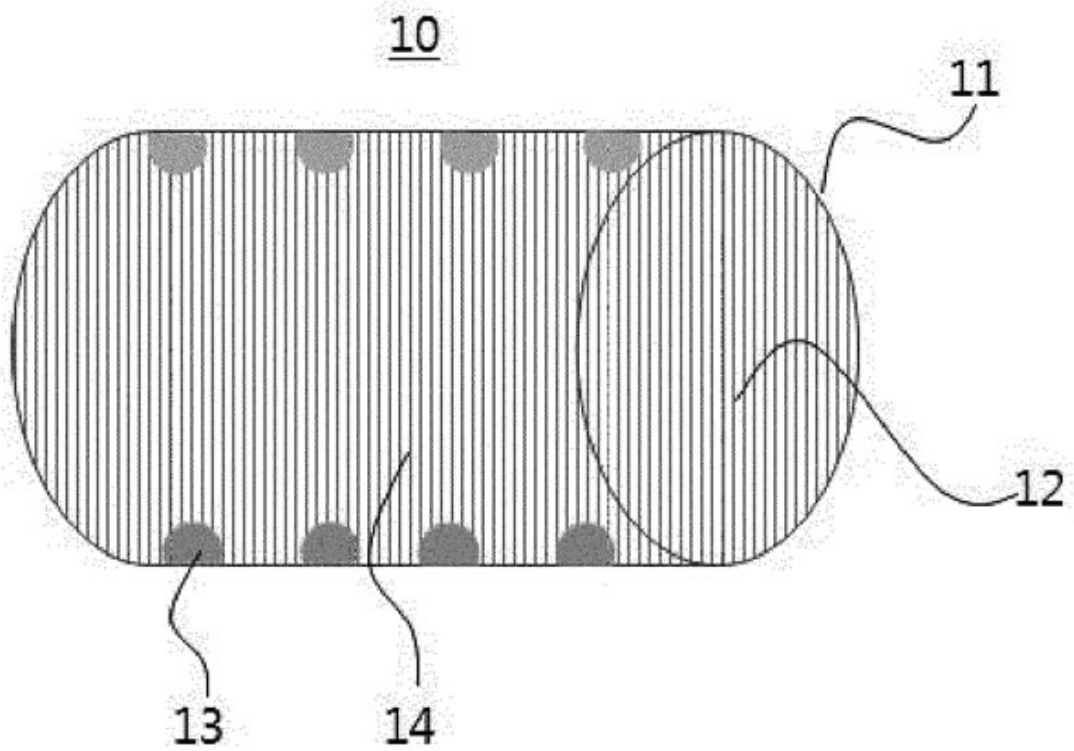
$$V_F=\pi (D_{in}/2)^2 L$$

55 en la ecuación 3, D_{in} es el diámetro interior del tubo y L es la longitud del tubo.

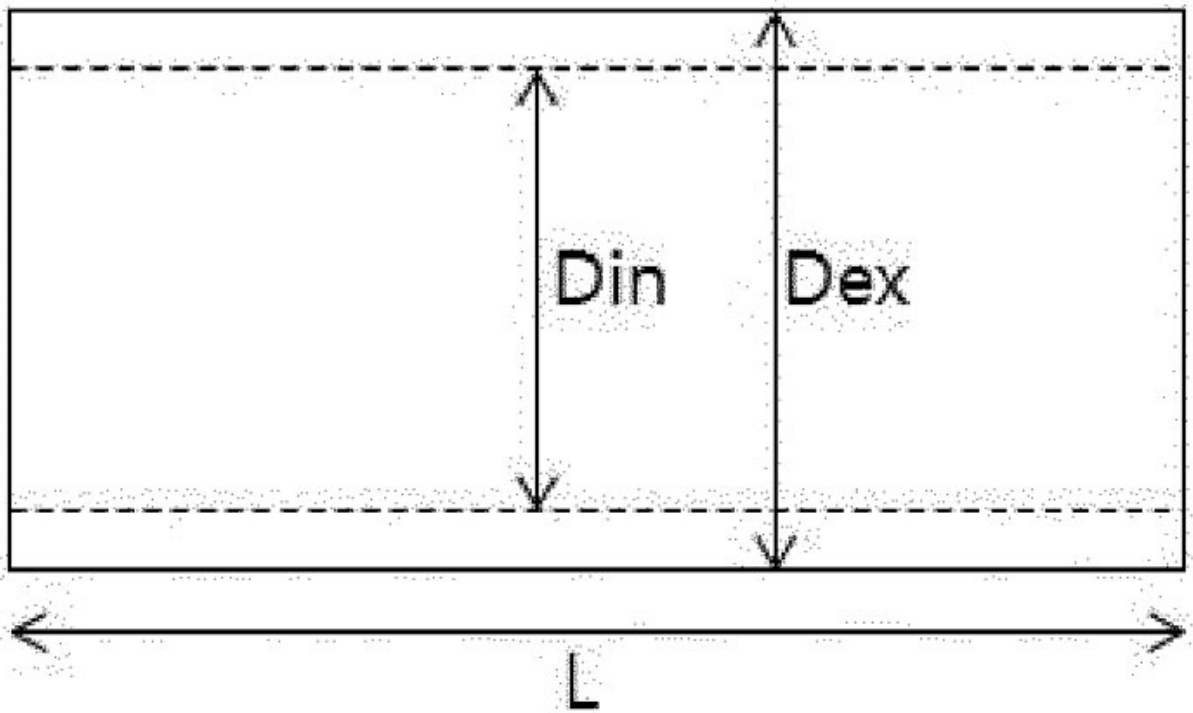
【Figura 1a】



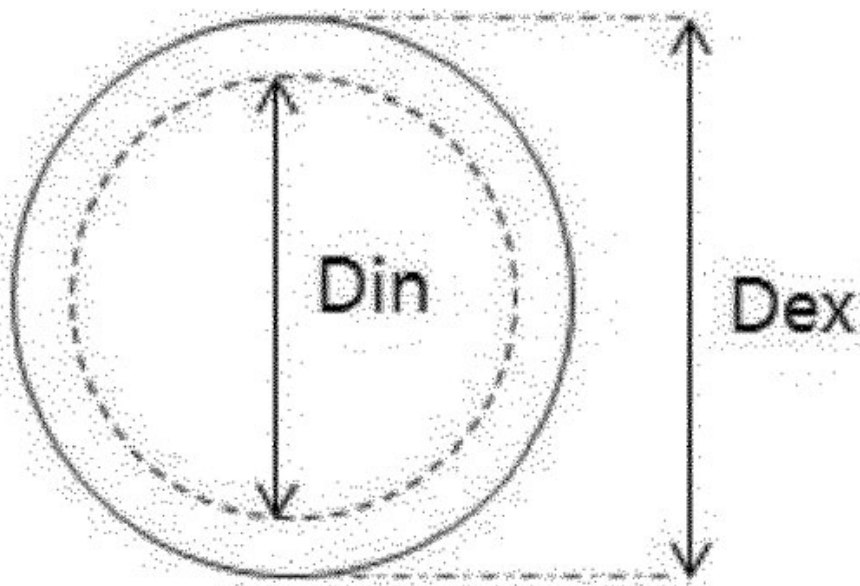
【Figura 1b】



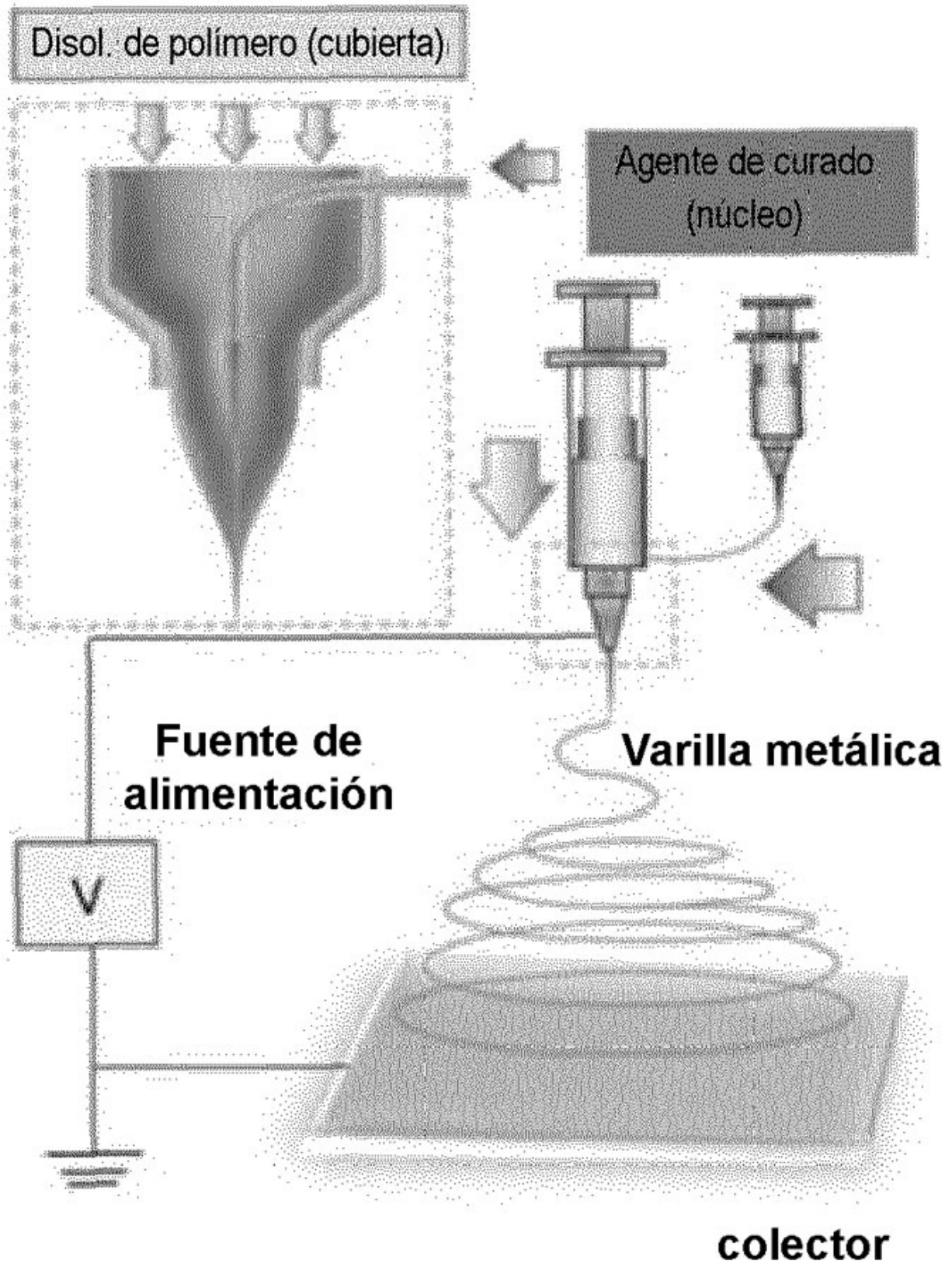
【Figura 2a】



【Figura 2b】

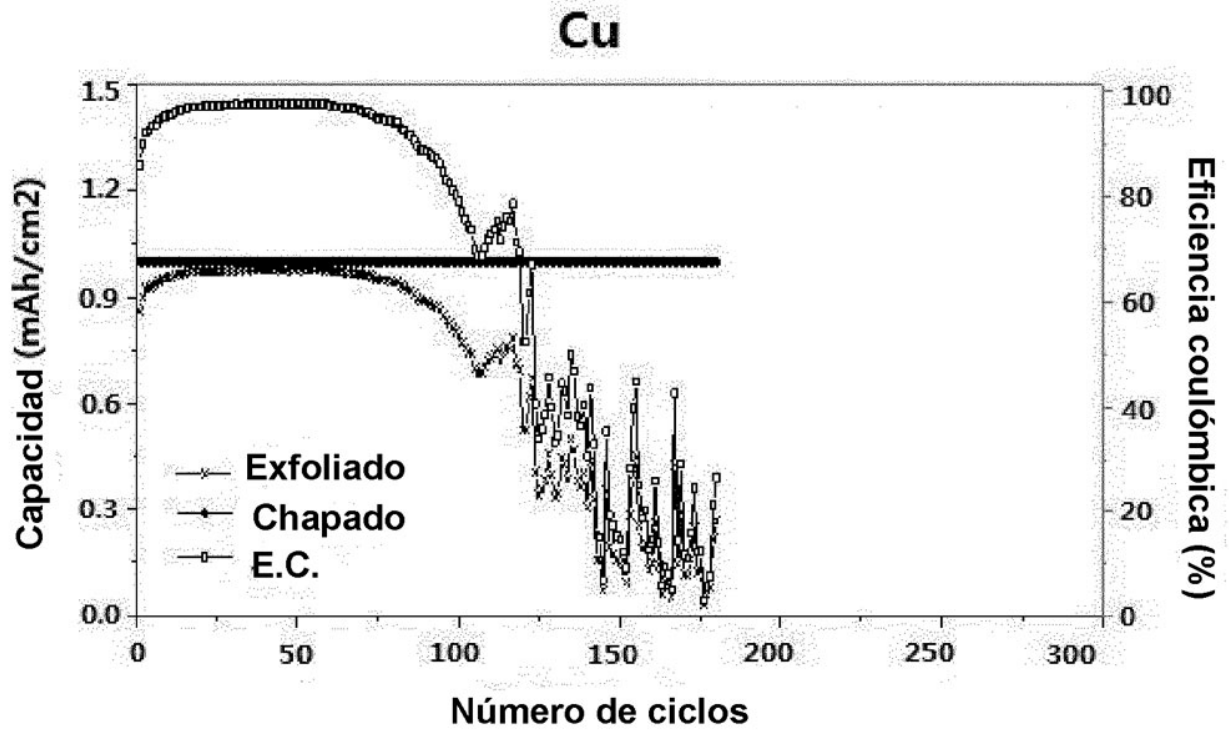


【Figura 3】



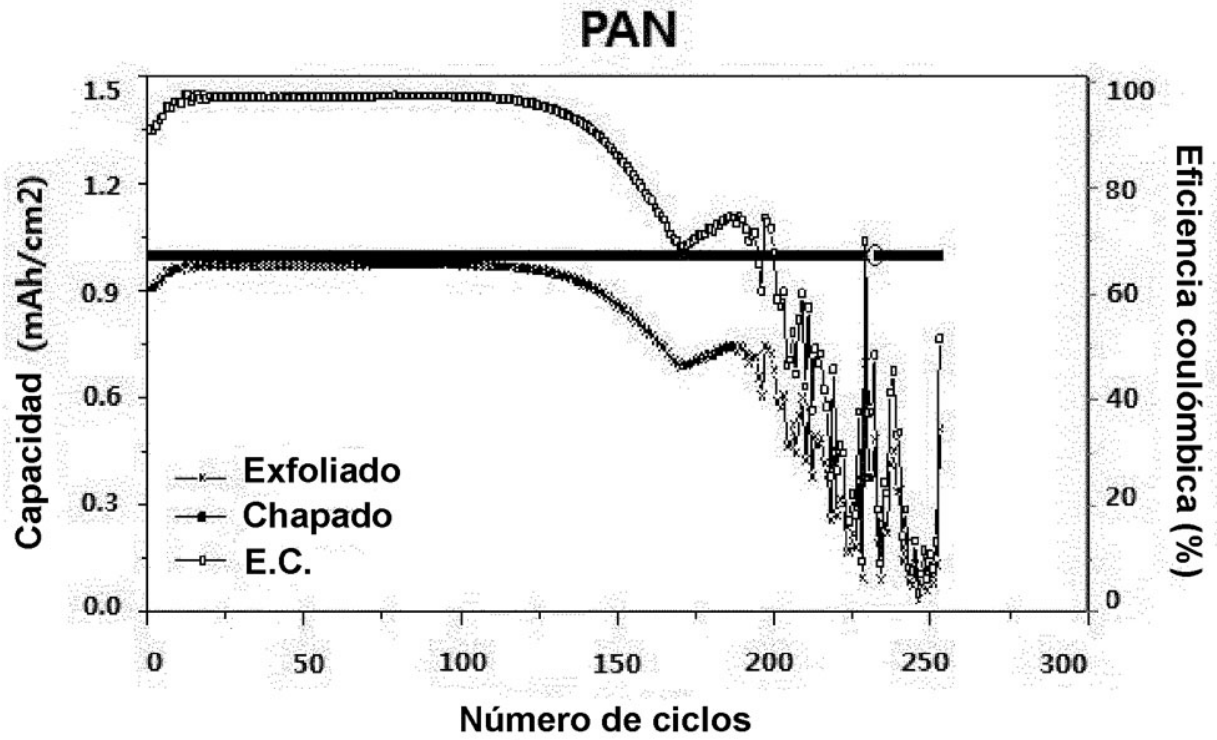
【Figura 4a】

EJEMPLO COMPARATIVO 1



【Figura 4b】

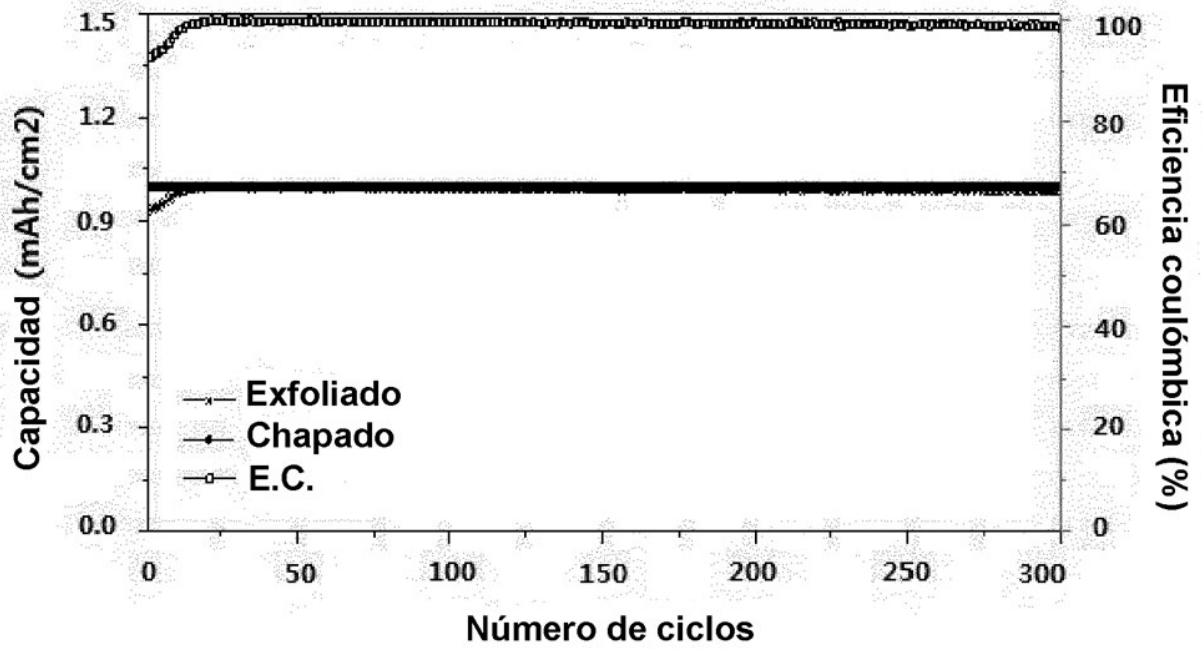
EJEMPLO COMPARATIVO 2



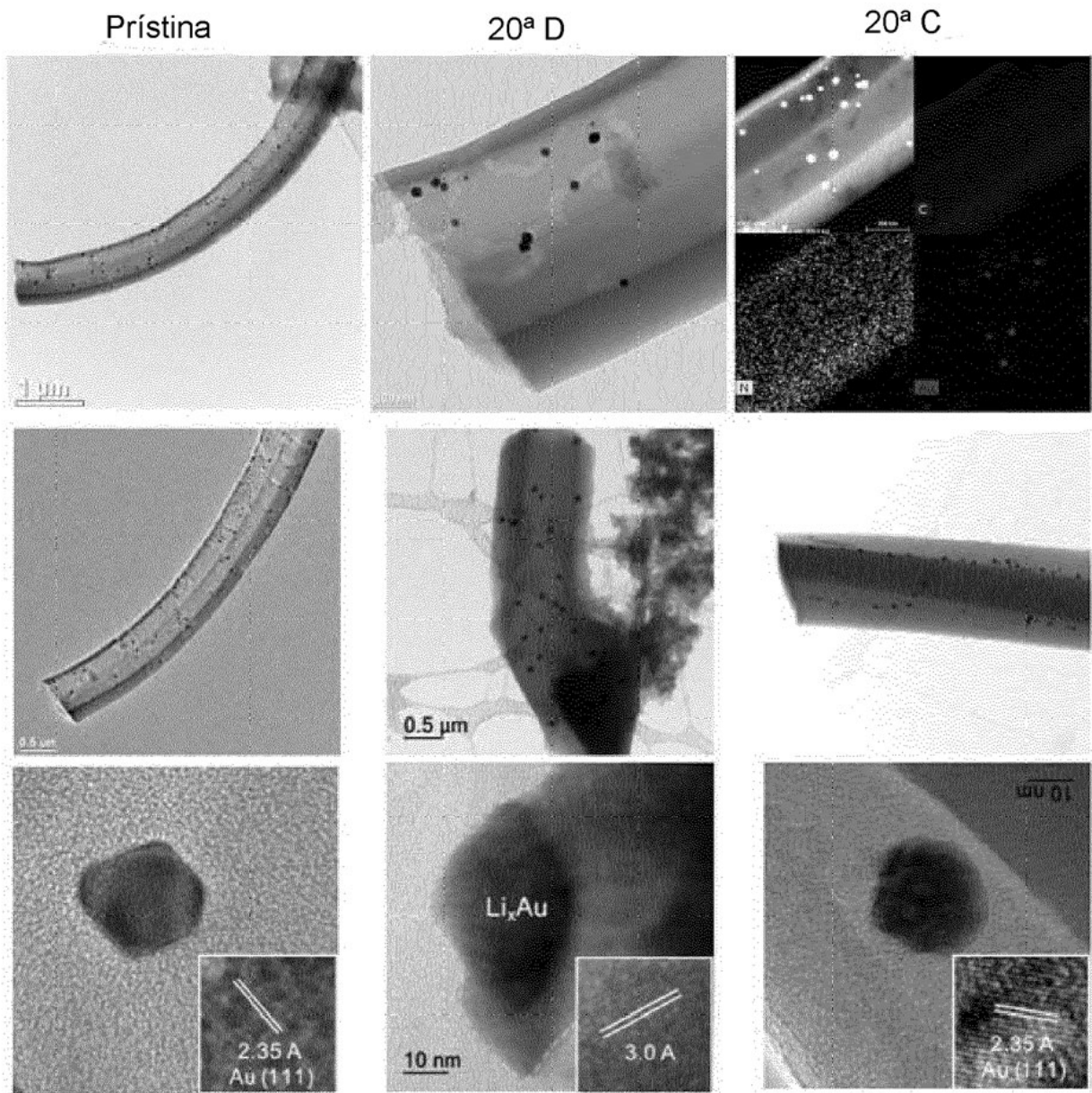
【Figura 4c】

EJEMPLO 1

Au@PAN



【Figura 5】



【Figura 6】

<EJEMPLO COMPARATIVO 1>

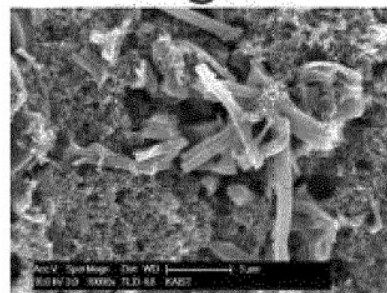
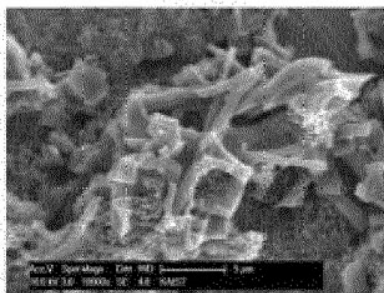
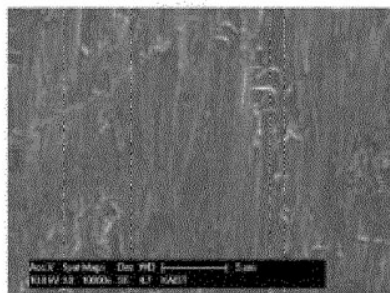
<EJEMPLO COMPARATIVO 2>

EJEMPLO 1

Cu

PAN

Au@PAN



Después del 20º chapado

Después del 20º chapado

Después del 20º chapado

