

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 378**

51 Int. Cl.:

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0585 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2021** **PCT/KR2021/010788**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2022** **WO22039449**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2021** **E 21858536 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2024** **EP 4020627**

54 Título: **Dispositivo para litiación previa de electrodo negativo y método para litiación previa de electrodo negativo**

30 Prioridad:

21.08.2020 KR 20200105346

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JEON, SEO YOUNG;
KIM, YE RI;
CHAE, OH BYONG y
HWANG, SEUNG HAE

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 991 378 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

Dispositivo para litación previa de electrodo negativo y método para litación previa de electrodo negativo

5 **[Campo técnico]**

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad basándose en la solicitud de patente coreana n.º 10-2020-0105346, presentada el 21 de agosto de 2020.

10 La presente invención se refiere a un aparato y a un método para someter a litación previa un electrodo negativo.

[Antecedentes de la técnica]

15 Recientemente, se han usado ampliamente baterías secundarias capaces de cargar y descargar como fuentes de energía de dispositivos móviles inalámbricos. Además, la batería secundaria ha atraído atención como fuente de energía de un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, etc., que se proponen como solución para la contaminación atmosférica de los vehículos de gasolina y vehículos diésel existentes que usan combustible fósil. Por tanto, los tipos de aplicaciones que usan la batería secundaria están actualmente mucho más diversificados debido a las ventajas de la batería secundaria, y se espera que la batería secundaria se aplique a muchos campos y productos en el futuro.

20 Tales baterías secundarias pueden clasificarse en baterías de iones de litio, baterías de iones de litio-polímero, baterías de litio-polímero, etc., dependiendo de la composición del electrodo y el electrolito, y entre las mismas, está aumentando la cantidad de uso de baterías de iones de litio-polímero que es menos probable que presenten fugas de electrolito y son más fáciles de fabricar. En general, las baterías secundarias se clasifican en baterías cilíndricas y baterías prismáticas en las que un conjunto de electrodos está incorporado en una lata de metal cilíndrica o rectangular, dependiendo de la forma de una carcasa de batería, y baterías de tipo bolsa en las que el conjunto de electrodos está incorporado en una carcasa de tipo bolsa de una hoja laminada de aluminio. El conjunto de electrodos incorporado en la carcasa de batería está compuesto por un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y es un elemento de generación de potencia capaz de cargar y descargar. El conjunto de electrodos se clasifica en un tipo enrollado en espiral con un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo que tienen forma de lámina larga y están recubiertos con materiales activos, y un tipo de apilamiento en el que una pluralidad de electrodos positivos y electrodos negativos de un tamaño predeterminado están apilados secuencialmente mientras que un separador está interpuesto entre los mismos.

35 El electrodo positivo y el electrodo negativo se forman aplicando una suspensión espesa de electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo y una suspensión espesa de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo a un colector de corriente de electrodo positivo y un colector de corriente de electrodo negativo, para formar de ese modo una capa de material activo de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo negativo, respectivamente, seguido por secado y laminado de los mismos.

40 En el caso de un electrodo negativo de este tipo, se forma una película pasiva tal como una capa de interfase de sólido-electrolito (SEI) sobre la superficie del electrodo negativo durante la carga inicial. La película pasiva interrumpe la inyección del disolvente orgánico en el electrodo negativo y suprime la reacción de descomposición del disolvente orgánico, estabilizando de ese modo la estructura del electrodo negativo, mejorando la reversibilidad del electrodo negativo, y permitiendo que pueda usarse el electrodo negativo. Sin embargo, dado que la reacción de formación de la película pasiva es una reacción irreversible, se provoca el consumo de los iones de litio, reduciendo de ese modo la capacidad de la batería, y, a medida que se repite el ciclo de batería, se consumen los iones de litio, provocando de ese modo una reducción de la capacidad y una reducción de la vida útil en ciclos.

50 Como tal, actualmente se desarrolla un método para formar una película pasiva sobre la superficie de un electrodo negativo, prevenir la reducción de capacidad y mejorar la vida útil en ciclos mediante litación previa del electrodo negativo insertando litio en el electrodo negativo.

55 Un método de litación previa de este tipo incluye un método físico de permitir que metal de litio entre directamente en contacto con la superficie del electrodo negativo, y un método de conectar metal de litio con el electrodo negativo y cargar electroquímicamente el electrodo negativo. En el caso del método de carga electroquímica, la carga se realiza en un estado en el que se establece metal de litio para estar separado de un electrodo negativo una distancia predeterminada. En este caso, no se formó una película de SEI uniforme sobre el electrodo negativo debido al movimiento del metal de litio y el electrodo negativo en la disolución de electrolito. En este caso, la eficiencia inicial y las características de ciclo del electrodo negativo disminuyen.

60 Por tanto, existe una necesidad de una tecnología para potenciar la eficiencia inicial y las características de ciclo de un electrodo negativo sometiendo a litación previa de manera uniforme el electrodo negativo.

[Divulgación]**[Problema técnico]**

- 5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un aparato y método de litación previa de electrodo negativo para potenciar la eficiencia inicial del electrodo negativo y prevenir la degeneración de una batería sometiendo a litación previa de manera uniforme el electrodo negativo en someter a litación previa un electrodo negativo en un esquema de carga electroquímica.

[Solución técnica]

10 Un aparato para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye: un reactor de litación previa que está secuencialmente dividido en una sección de impregnación, una sección de litación previa y una sección de envejecimiento, y alberga una disolución de litación previa en la que se mueve una estructura de electrodo negativo; un rodillo de electrodo negativo que está dispuesto fuera de la disolución de litación previa y sobre el que se enrolla la estructura de electrodo negativo antes de moverse; un contraelectrodo de metal de litio que está dispuesto en la disolución de litación previa en la sección de litación previa y está separado de la estructura de electrodo negativo una distancia predeterminada para estar orientado hacia la estructura de electrodo negativo que se mueve en la disolución de litación previa; y una unidad de carga y descarga que está conectada a la estructura de electrodo negativo y al contraelectrodo de metal de litio, en el que el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo.

25 En un ejemplo específico, el contraelectrodo de metal de litio está dispuesto en la sección de litación previa.

En este momento, una distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en un punto final de la sección de litación previa corresponde a de 1,2 a 5 veces una distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en un punto inicial de la sección de litación previa.

30 Además, la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto inicial de la sección de litación previa está en un intervalo de 1 a 20 mm.

35 Además, la estructura de electrodo negativo tiene una estructura en la que una capa de material activo de electrodo negativo está formada sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, y una parte no recubierta está formada en al menos un lado en una dirección de anchura de la capa de material activo de electrodo negativo.

40 En este momento, el contraelectrodo de metal de litio puede estar dispuesto para estar orientado únicamente hacia la capa de material activo de electrodo negativo.

Además, el aparato para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye además un depósito de lavado que contiene un disolvente orgánico.

45 Además, el aparato incluye además una unidad de secado que seca la estructura de electrodo negativo que ha pasado a través del depósito de lavado, y un rodillo de recogida para enrollar y desenrollar la estructura de electrodo negativo transferida a la unidad de secado.

50 Además, la presente invención proporciona un método para someter a litación previa un electrodo negativo.

El método para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye: preparar una estructura de electrodo negativo y el aparato anteriormente descrito para someter a litación previa un electrodo negativo; impregnar la estructura de electrodo negativo con una disolución de litación previa mientras se mueve la estructura de electrodo negativo en la sección de impregnación en el reactor de litación previa; someter a litación previa la estructura de electrodo negativo impregnada mientras se mueve la estructura de electrodo negativo en la disolución de litación previa de la sección de litación previa; y envejecer la estructura de electrodo negativo sometida a litación previa en la sección de envejecimiento, en el que la litación previa se realiza disponiendo un contraelectrodo de metal de litio, que está dispuesto para estar separado de la estructura de electrodo negativo, en una sección de litación previa, y cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo, y en el que el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo.

65 En el presente documento, una distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en un punto final de la sección de litación previa corresponde a de 1,2 a 5 veces una distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en un punto inicial de la sección de litación previa.

En el presente documento, la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto inicial de la sección de litación previa está en un intervalo de 1 a 20 mm.

5 Además, la estructura de electrodo negativo tiene una estructura en la que una capa de material activo de electrodo negativo está formada sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, y una parte no recubierta está formada en al menos un lado en una dirección de anchura de la capa de material activo de electrodo negativo.

10 En este momento, el contraelectrodo de metal de litio puede estar dispuesto para estar orientado únicamente hacia la capa de material activo de electrodo negativo.

Además, el método para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye además sacar la estructura de electrodo negativo fuera del reactor de litación previa y lavar la estructura de electrodo negativo.

15 Además, el método incluye además secar la estructura de electrodo negativo lavada.

Además, la presente invención proporciona un método para fabricar una batería secundaria que incluye el método anteriormente descrito de someter a litación previa un electrodo negativo.

[Efectos ventajosos]

25 Según un método de someter a litación previa un electrodo negativo de la presente invención, dado que el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo, es posible someter a litación previa de manera uniforme la estructura de electrodo negativo mediante una corriente fina en las inmediaciones del extremo en la dirección de movimiento del contraelectrodo de metal de litio, mejorando de ese modo la eficiencia inicial y las características de ciclo de una batería.

[Breve descripción de los dibujos]

La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la estructura de un aparato para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención.

35 Las figuras 2 a 4 son diagramas esquemáticos que ilustran una relación de matriz entre una estructura de electrodo negativo y un contraelectrodo de metal de litio en un aparato para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención.

40 La figura 5 es un diagrama de flujo que ilustra la secuencia de un método de someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención.

La figura 6 es un diagrama esquemático que muestra una relación de matriz entre una estructura de electrodo negativo y un contraelectrodo de metal de litio según el ejemplo comparativo 1.

45 La figura 7 es un diagrama esquemático que muestra una relación de matriz entre una estructura de electrodo negativo y un contraelectrodo de metal de litio según el ejemplo comparativo 2.

50 La figura 8 es un diagrama esquemático que ilustra un estado en el que una estructura de electrodo negativo se ha dividido para medir la eficiencia inicial para cada sección, basándose en la dirección de anchura de la estructura de electrodo negativo.

[Descripción detallada de las realizaciones preferidas]

55 A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención en detalle con referencia a los dibujos. Los términos y palabras usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a términos habituales o de diccionario y el inventor puede definir de manera apropiada el concepto de los términos con el fin de describir su invención de la mejor manera. Debe interpretarse que los términos y palabras presentan un significado y concepto compatibles con la idea técnica de la presente invención.

60 En esta solicitud, debe entenderse que se pretende que términos tales como "incluir" o "tener" indiquen que hay una característica, número, etapa, operación, componente, parte, o una combinación de los mismos descritos en la memoria descriptiva, y no excluyen por adelantado la posibilidad de la presencia o adición de una o más de otras características o números, etapas, operaciones, componentes, partes o combinaciones de los mismos. Además, cuando se denomina que una porción tal como una capa, una película, una zona, una placa, etc., está "sobre" otra porción, esto incluye no sólo el caso en el que la porción está "directamente sobre" la otra porción sino también el

caso en el que otra porción adicional está interpuesta entre las mismas. Por otro lado, cuando se denomina que una porción tal como una capa, una película, una zona, una placa, etc., está “debajo de” otra porción, esto incluye no sólo el caso en el que la porción está “directamente debajo de” la otra porción sino también el caso en el que otra porción adicional está interpuesta entre las mismas. Además, estar dispuesto “sobre”, en la presente solicitud, puede incluir el caso dispuesto en la parte inferior así como en la parte superior.

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

La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la estructura de un aparato para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención. Las figuras 2 a 4 son diagramas esquemáticos que ilustran una relación de matriz entre una estructura de electrodo negativo y un contraelectrodo de metal de litio en un aparato para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 1, el aparato 1 para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye: un reactor 10 de litación previa que está secuencialmente dividido en una sección 10a de impregnación, una sección 10b de litación previa y una sección 10c de envejecimiento, y alberga una disolución 30 de litación previa en la que se mueve una estructura 20 de electrodo negativo; un rodillo 40 de electrodo negativo que está dispuesto fuera de la disolución 30 de litación previa y sobre el que se enrolla la estructura 20 de electrodo negativo antes de moverse; un contraelectrodo 50 de metal de litio que está dispuesto en la disolución 30 de litación previa en la sección 10b de litación previa y está separado de la estructura 20 de electrodo negativo una distancia predeterminada para estar orientado hacia la estructura 20 de electrodo negativo que se mueve en la disolución 30 de litación previa; y una unidad 60 de carga y descarga que está conectada a la estructura 20 de electrodo negativo y al contraelectrodo 50 de metal de litio, en el que el contraelectrodo 50 de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura 20 de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura 20 de electrodo negativo.

Además, en la presente invención, la dirección, en la que se mueve la estructura de electrodo negativo en cada sección, se define como la dirección de movimiento, que se indica como la dirección del eje x. Además, la dirección de anchura de la estructura de electrodo negativo es una dirección perpendicular a la dirección de movimiento y se indica como la dirección del eje y.

Tal como se describió anteriormente, en el caso de un método de litación previa que usa un esquema de carga electroquímica, la carga se realiza en un estado en el que se establece metal de litio para estar separado de un electrodo negativo una distancia predeterminada. En este caso, no se formó una película de SEI uniforme sobre el electrodo negativo debido al movimiento del metal de litio y el electrodo negativo en la disolución de electrolito. En este caso, la eficiencia inicial y las características de ciclo del electrodo negativo disminuyen.

Como tal, según la presente invención, dado que el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo en el procedimiento de cargar electroquímicamente un electrodo negativo, es posible someter a litación previa de manera uniforme la estructura de electrodo negativo mediante una corriente fina en las inmediaciones del extremo en la dirección de movimiento del contraelectrodo de metal de litio, mejorando de ese modo la eficiencia inicial y las características de ciclo de una batería.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle la configuración de un aparato para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 1, un aparato 1 para fabricar un electrodo negativo de la presente invención puede ser un aparato para fabricar un electrodo negativo sometiendo a litación previa una estructura de electrodo negativo, por ejemplo, sometiendo a litación previa un electrodo negativo usando un esquema de carga electroquímica, y puede ser un aparato para fabricar un electrodo negativo usando un procedimiento de rodillo a rodillo.

Específicamente, el reactor 10 de litación previa es un lugar en el que se alberga una disolución 30 de litación previa, y se realizan la impregnación, reacción de litación previa, y envejecimiento de la estructura de electrodo negativo. El reactor 10 de litación previa está secuencialmente dividido en una sección 10a de impregnación, una sección 10b de litación previa, y una sección 10c de envejecimiento. Como tal, la estructura 20 de electrodo negativo, que se desenrolla a partir del rodillo 40 de electrodo negativo, se inserta en la disolución 30 de litación previa para así moverse en cada sección del reactor 10 de litación previa.

En este momento, no se dividieron secciones en el reactor 10 de litación previa de una manera cerrada y se dividieron de manera abstracta según la posición de la estructura 20 de electrodo negativo en el reactor 10 de litación previa y según el procedimiento que se realizó según la posición de la estructura 20 de electrodo negativo en el reactor 10 de litación previa. Específicamente, la sección 10a de impregnación, la sección 10b de litación previa, y la sección 10c de envejecimiento no se dividieron físicamente y se dividieron de manera abstracta según el procedimiento que se realizó en la estructura 20 de electrodo negativo en la sección correspondiente. A medida que se mueve la estructura 20 de electrodo negativo en el reactor 10 de litación previa, se somete la estructura 20 de

electrodo negativo a litiación previa mientras se hace pasar a través de cada sección. El movimiento de la estructura de electrodo negativo puede realizarse mediante un rodillo de transferencia en la disolución de litiación previa.

Además, la disolución 30 de litiación previa puede contener una sal de litio y un disolvente orgánico.

Específicamente, la sal de litio puede contener al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, litio de cloro-borano, litio de ácido carboxílico alifático inferior, y litio de ácido 4-fenil-bórico.

Cualquier disolvente orgánico, que se use habitualmente en la técnica relacionada, puede usarse como disolvente orgánico, pero puede usarse preferiblemente un disolvente orgánico de alto punto de ebullición para minimizar el consumo de la disolución de electrolito para litiación previa mediante evaporación durante la litiación previa.

Por ejemplo, el disolvente orgánico puede contener al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un disolvente de carbonato y un disolvente basado en éster. El disolvente no acuoso puede contener al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilo y metilo (EMC), gamma-butirolactona (g-butilactona), propionato de etilo, propionato de metilo, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Además, la disolución de litiación previa puede contener además un aditivo, y el aditivo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno, carbonato de fluoroetileno, ácido salicílico, LiBF₄, LITFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio), LiBOB (bis(oxalato)borato de litio), y LiODFB (difluoro(oxalato)borato de litio).

Además, la temperatura de la disolución de litiación previa puede ser de 10 a 80 °C, específicamente de 20 a 60 °C, y más específicamente de 25 a 40 °C. Cuando se realiza la litiación previa en el intervalo de temperatura anterior, el litio puede difundirse suavemente.

Dado que la disolución 30 de litiación previa está albergada en el reactor 10 de litiación previa, la disolución 30 de litiación previa se incluye en la totalidad de la sección 10a de impregnación, la sección 10b de litiación previa, y la sección 10c de envejecimiento.

El tamaño, forma, etc., del reactor 10 de litiación previa puede diseñarse de manera apropiada teniendo en cuenta el grado de impregnación, litiación previa, y envejecimiento de la estructura de electrodo negativo, y la distancia de movimiento de la estructura de electrodo negativo según el procedimiento de rodillo a rodillo, etc.

Además, el tamaño o la longitud de la sección 10a de impregnación, la sección 10b de litiación previa, y la sección 10c de envejecimiento puede diseñarse de manera apropiada teniendo en cuenta el grado de impregnación con disolución de electrolito, litiación previa y envejecimiento de la estructura 20 de electrodo negativo. Específicamente, la razón de las longitudes de la sección 10a de impregnación, la sección 10b de litiación previa, y la sección 10c de envejecimiento puede ser de 1 a 10:1:de 0,5 a 21, y preferiblemente de 1,5 a 5:1:de 1,8 a 10 para una litiación previa suave.

Además, el aparato 1 para someter a litiación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye un rodillo 40 de electrodo negativo sobre el que se enrolla la estructura 20 de electrodo negativo. La estructura 20 de electrodo negativo puede enrollarse sobre el rodillo 40 de electrodo negativo y después desenrollarse a partir del rodillo de electrodo negativo para así insertarse en la disolución 30 de litiación previa en el reactor 10 de litiación previa. Cualquier rodillo, que se use habitualmente en un procedimiento de rodillo a rodillo, puede usarse como rodillo 40 de electrodo negativo.

El diámetro, anchura, etc., del rodillo 40 de electrodo negativo puede diseñarse de manera apropiada teniendo en cuenta el grosor, cantidad, etc., de la estructura de electrodo negativo enrollada. Por ejemplo, el diámetro del rodillo 40 de electrodo negativo puede estar en el intervalo de 3 a 50 cm, y específicamente en el intervalo de 5 a 12 cm. La anchura del rodillo 40 de electrodo negativo puede estar en el intervalo de 5 a 40 cm, y específicamente en el intervalo de 10 a 20 cm.

La estructura 20 de electrodo negativo tiene una estructura en la que una capa 22 de material activo de electrodo negativo está formada sobre al menos una superficie de un colector 21 de corriente de electrodo negativo, y una parte 23 no recubierta está formada en al menos un lado en una dirección de anchura de la capa 22 de material activo de electrodo negativo. En este momento, se aplica una suspensión espesa de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo y después se seca y se lamina para formar de ese modo una capa 22 de material activo de electrodo negativo. La suspensión espesa de electrodo negativo puede incluir además materiales conductores y aglutinantes.

La hoja para el colector de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3 a 500 micrómetros. El colector de

corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería, y ejemplos del mismo incluyen cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio, plata o similar, aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, como el colector de corriente de electrodo positivo, puede formarse una irregularidad fina en la superficie para potenciar la fuerza de unión del material activo de electrodo negativo, y puede usarse de diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, una espuma, y un material textil no tejido.

El material activo de electrodo negativo puede contener al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un material activo basado en carbono y un material activo basado en silicio.

El material activo basado en silicio puede conferir características de capacidad excelentes al electrodo negativo o la batería secundaria de la presente invención y puede contener un compuesto representado por SiO_x ($0 \leq x < 2$). Dado que SiO_2 no reacciona con iones de litio, no puede almacenarse litio, y, por tanto, x está preferiblemente en el intervalo anterior. Más preferiblemente, el óxido basado en silicio puede ser SiO . El diámetro de partícula promedio (D_{50}) del óxido basado en silicio puede ser de 1 a 30 μm , y preferiblemente de 3 a 15 μm en cuanto a reducir la reacción secundaria con la disolución de electrolito mientras se mantiene la estabilidad estructural durante la carga/descarga. El diámetro de partícula promedio D_{50} puede medirse usando, por ejemplo, un método de difracción por láser.

El material activo basado en carbono puede conferir excelentes características de ciclo o rendimiento de vida útil de batería a una batería secundaria o un electrodo negativo para una batería secundaria de la presente invención. Específicamente, el material activo basado en carbono puede contener al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito artificial, grafito natural, carbono duro, carbono blando, negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, super P, grafeno y carbono textil, y preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito artificial y grafito natural. El diámetro de partícula promedio (D_{50}) del óxido basado en carbono puede ser de 10 a 30 μm , y preferiblemente de 15 a 25 μm en cuanto a reducir la reacción secundaria con la disolución de electrolito mientras se mantiene la estabilidad estructural durante la carga/descarga.

Específicamente, tanto el material activo basado en silicio como el material activo basado en carbono pueden usarse como material activo de electrodo negativo en cuanto a mejorar tanto las características de capacidad como las características de ciclo. Específicamente, el material activo de electrodo negativo puede incluir el material activo basado en carbono y el material activo basado en silicio en la razón en peso de 50:de 50 a 95:5, y preferiblemente en la razón en peso de 60:de 40 a 80:20.

El material conductor se añade habitualmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso basándose en el peso total de la mezcla que incluye el material activo de electrodo positivo. Un material conductor de este tipo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar un cambio químico en la batería, y los ejemplos del mismo incluyen grafito tal como grafito natural y grafito artificial; negro de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro de verano; fibras conductoras tales como fibra de carbono y fibra de metal; polvos de metal tales como fluoruro de carbono, polvo de aluminio y níquel; fibras cortas conductoras tales como óxido de cinc y titanato de potasio; óxidos de metal conductor tales como óxido de titanio; y materiales conductores tales como derivados de polifenileno y similares.

El aglutinante se añade en una cantidad del 1 al 30 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla que contiene el material activo de electrodo positivo, como componente que ayuda en la unión entre el material activo y el material conductor y la unión al colector de corriente. Los ejemplos de tales aglutinantes incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butileno, caucho de fluoro, diversos copolímeros y similares.

La estructura 20 de electrodo negativo puede someterse a litiación previa cargándose y descargándose mediante una unidad 60 de carga y descarga después de conectarse a un contraelectrodo 50 de metal de litio que se describirá más adelante.

Además, en la presente invención, el contraelectrodo 50 de metal de litio puede estar dispuesto en la disolución 30 de litiación previa y dispuesto para estar separado de la estructura 20 de electrodo negativo una distancia predeterminada para estar orientado hacia la estructura 20 de electrodo negativo, para funcionar de ese modo como contraelectrodo con respecto a la estructura de electrodo negativo durante la carga electroquímica para la litiación previa. Específicamente, cuando el contraelectrodo 50 de metal de litio se somete a litiación previa mediante carga electroquímica, el contraelectrodo 50 de metal de litio puede funcionar como fuente de litio que suministra iones de litio a la estructura 20 de electrodo negativo. El contraelectrodo 50 de metal de litio puede tener una forma de hoja dispuesta para estar orientada hacia la estructura 20 de electrodo negativo.

El grosor del contraelectrodo 50 de metal de litio puede establecerse de manera apropiada teniendo en cuenta el

nivel de litación previa, y puede ser específicamente de 10 a 500 μm , y más específicamente de 40 a 200 μm .

El contraelectrodo 50 de metal de litio puede prevenir un fenómeno de cortocircuito que puede producirse mediante un contacto directo entre la estructura 20 de electrodo negativo y el contraelectrodo 50 de metal de litio durante la carga electroquímica por estar separado de la estructura 20 de electrodo negativo.

El contraelectrodo 50 de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura 20 de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura 20 de electrodo negativo. Asimismo, una litación previa uniforme de la estructura 20 de electrodo negativo es posible al permitir inclinar el contraelectrodo 50 de metal de litio en una dirección específica.

Haciendo referencia a las figuras 2 a 4 junto con la figura 1, puede permitirse que entre litio en el lado interno de la estructura 20 de electrodo negativo en la parte inicial de la sección 10b de litación previa permitiendo disponer el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo para estar cerca uno de otro en el punto inicial de la sección 10b de litación previa. Después de eso, puede formarse una corriente fina, que se aplica a la estructura 20 de electrodo negativo, aumentando la distancia de separación entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto final de la sección 10b de litación previa, y puede formarse una película de SEI uniforme y estable sobre la superficie de la estructura 20 de electrodo negativo mediante tal corriente fina, manteniendo de ese modo un estado estable tras la litación previa. Además, cuando se mueve la estructura de electrodo negativo en la sección 10b de litación previa, puede agitarse la estructura 20 de electrodo negativo hasta cierto grado. En este caso, la capa 22 de material activo de electrodo negativo de una porción, que no está suficientemente orientada hacia el contraelectrodo 50 de metal de litio en la estructura 20 de electrodo negativo, puede no someterse a litación previa de manera suficiente. En este caso, la corriente fina puede aliviar el grado de falta de uniformidad de la litación previa según la dirección de anchura. Como resultado, puede mejorarse la eficiencia inicial y las características de ciclo de la batería.

Por otro lado, cuando la distancia entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto inicial de la sección de litación previa es la misma que la distancia entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto final de la sección de litación previa, tal corriente fina no se produce, y, por tanto, es difícil cargar de manera uniforme la estructura de electrodo negativo.

Además, en el caso en el que el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo, se forma una película de SEI sobre la superficie a medida que se aplica corriente fina en el punto inicial de la sección de litación previa. Después de eso, aunque el contraelectrodo de metal de litio se acerque a la estructura de electrodo negativo, los iones de litio no logran fluir hacia el interior y se produce una reacción secundaria sobre la superficie.

La distancia de separación (d_2) entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto final de la sección 10b de litación previa puede corresponder a de 1,2 a 5 veces, específicamente de 1,2 a 3 veces y más específicamente de 2 a 3 veces la distancia de separación (d_1) entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto inicial de la sección 10b de litación previa. Cuando la diferencia entre la distancia de separación entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto inicial de la sección 10b de litación previa y la distancia de separación entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y el electrodo negativo 20 en el punto final de la sección 10b de litación previa está dentro del intervalo anterior, puede formarse una película de SEI estable dado que se forma de manera suficiente una corriente fina en la estructura 20 de electrodo negativo.

En el presente documento, la distancia de separación (d_1) entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto inicial de la sección 10b de litación previa puede estar en un intervalo de 1 a 20 mm. Específicamente, la distancia de separación (d_1) entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto inicial de la sección 10b de litación previa puede estar en el intervalo de 3 a 15 mm, y más específicamente en el intervalo de 6 a 12 mm. Cuando la distancia de separación (d_1) entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y el electrodo negativo 20 está en el intervalo anterior, es posible prevenir de manera suficiente un fenómeno de cortocircuito de electrodo que puede producirse mediante un contacto directo entre la estructura 20 de electrodo negativo y el contraelectrodo 50 de metal de litio, y puede insertarse suavemente litio en la estructura 20 de electrodo negativo en el momento de litación previa.

Además, haciendo referencia a la figura 4, el contraelectrodo 50 de metal de litio está dispuesto para estar orientado únicamente hacia la capa 22 de material activo de electrodo negativo. En concreto, el contraelectrodo 50 de metal de litio está dispuesto para no estar orientado hacia la parte 23 no recubierta formada en dos lados de la capa 22 de material activo de electrodo negativo. Esto es para prevenir que precipite metal de litio en la parte 23 no recubierta dado que el contraelectrodo 50 de metal de litio está orientado hacia la parte 23 no recubierta.

Para ello, la longitud en la dirección de anchura (dirección del eje y) del contraelectrodo 50 de metal de litio puede ser la misma que la longitud en la dirección de anchura de la capa 22 de material activo de electrodo negativo.

Alternativamente, la longitud en la dirección de anchura del contraelectrodo de metal de litio puede establecerse para ser más pequeña que la longitud en la dirección de anchura de la capa de material activo de electrodo negativo reflejando el grado al que se agita la estructura de electrodo negativo durante el movimiento.

Además, haciendo referencia a las figuras 1 a 4, la capa 22 de material activo de electrodo negativo está formada únicamente sobre una superficie del colector 21 de corriente de electrodo negativo, y el contraelectrodo 50 de metal de litio está dispuesto para estar orientado únicamente hacia una superficie en la que está formada la capa 22 de material activo de electrodo negativo. En el caso en el que la capa de material activo de electrodo negativo está formada sobre dos superficies del colector de corriente de electrodo negativo, dos contraelectrodos de metal de litio pueden estar dispuestos para estar orientados hacia la capa de material activo de electrodo negativo sobre dos superficies.

Además, haciendo referencia a la figura 1, un aparato 1 para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye además un depósito 70 de lavado que incluye un disolvente 71 orgánico. El depósito 70 de lavado está dispuesto independientemente del reactor 10 de litación previa y puede proporcionarse como un lugar para lavar la estructura 20 de electrodo negativo en la que se ha realizado la litación previa. Para ello, un rodillo de transferencia, que transfiere la estructura 20 de electrodo negativo desde el reactor 10 de litación previa hasta el depósito 70 de lavado, puede estar dispuesto entre el reactor 10 de litación previa y el depósito 70 de lavado. Como tal, la estructura 20 de electrodo negativo se mueve en el disolvente 71 orgánico en el depósito 70 de lavado, y pueden retirarse impurezas que quedan en la estructura 20 de electrodo negativo. El disolvente 71 orgánico no contiene sal de litio, y puede usarse el mismo que el disolvente orgánico usado para la disolución de litación previa anteriormente descrita. Específicamente, como disolvente orgánico puede usarse al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilo y metilo (EMC), y carbonato de etileno (EC).

La longitud del depósito 70 de lavado o la distancia de movimiento de la estructura 20 de electrodo negativo en el depósito 70 de lavado puede corresponder a de 0,1 a 5 veces, y preferiblemente de 0,5 a 2 veces, la longitud de la sección 10b de litación previa, y, en este intervalo, pueden retirarse suavemente las impurezas que quedan de la estructura de electrodo negativo.

Además, haciendo referencia a la figura 1, el aparato para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye además una unidad 80 de secado para secar una estructura 20 de electrodo negativo que ha pasado a través del depósito 70 de lavado, y un rodillo 90 de recogida para enrollar y desenrollar la estructura 20 de electrodo negativo transferida a la unidad 80 de secado.

La unidad 80 de secado puede proporcionarse como un lugar en el que se seca la estructura 20 de electrodo negativo, que ha pasado a través del reactor 10 de litación previa y el depósito 70 de lavado. Un rodillo de transferencia, que transfiere la estructura 20 de electrodo negativo desde el depósito 70 de lavado hasta la unidad 80 de secado, puede estar dispuesto entre el reactor 10 de litación previa y el depósito 70 de lavado. Además, la unidad 80 de secado puede incluir aire o gas inerte. El gas inerte puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ar, N₂ y He.

La temperatura de la unidad 80 de secado puede estar en el intervalo de 10 a 80 °C, específicamente en el intervalo de 20 a 60 °C, y más específicamente en el intervalo de 25 a 40 °C. Este intervalo de temperatura es preferible ya que puede prevenirse la oxidación de la estructura de electrodo negativo, y puede mantenerse el estado sometido a litación previa en el intervalo.

La longitud de la unidad 80 de secado o la distancia de movimiento de la estructura de electrodo negativo en la unidad 80 de secado puede corresponder a de 0,1 a 5 veces y preferiblemente de 0,5 a 2 veces la longitud de la sección de litación previa. En este intervalo, el disolvente orgánico que queda en la estructura de electrodo negativo puede retirarse suavemente, y es posible prevenir un daño a la estructura de electrodo negativo, que puede producirse ya que el disolvente orgánico permanece en la estructura de electrodo negativo durante un tiempo prolongado.

El rodillo 90 de recogida puede enrollar y desenrollar la estructura de electrodo negativo transferida a la unidad 80 de secado. El rodillo 90 de recogida puede realizar la función de recoger o recuperar la estructura de electrodo negativo que se ha sometido a litación previa, lavado y secado. El rodillo 90 de recogida puede ser el mismo que el rodillo de electrodo negativo anteriormente descrito.

<Método de someter a litación previa un electrodo negativo>

La presente invención proporciona un método de someter a litación previa un electrodo negativo usando el aparato anteriormente descrito para someter a litación previa un electrodo negativo.

La figura 5 es un diagrama de flujo que ilustra la secuencia de un método de someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 5, un método para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye: preparar un electrodo negativo y el aparato anteriormente descrito para someter a litación previa un electrodo negativo (S10); impregnar la estructura de electrodo negativo con una disolución de litación previa mientras se mueve la estructura de electrodo negativo en la sección de impregnación en el reactor de litación previa (S20); someter a litación previa la estructura de electrodo negativo impregnada mientras se mueve la estructura de electrodo negativo en la disolución de litación previa de la sección de litación previa (S30); y envejecer la estructura de electrodo negativo sometida a litación previa en la sección de envejecimiento (S40). En este momento, la litación previa se realiza disponiendo un contraelectrodo de metal de litio, que está dispuesto para estar separado de la estructura de electrodo negativo, en una sección de litación previa, y cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo, y el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo.

Según la presente invención, dado que el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo en el procedimiento de cargar electroquímicamente un electrodo negativo, es posible someter a litación previa de manera uniforme la estructura de electrodo negativo mediante una corriente fina en las inmediaciones del extremo en la dirección de movimiento del contraelectrodo de metal de litio, mejorando de ese modo la eficiencia inicial y las características de ciclo de una batería.

Haciendo referencia a la figura 5 junto con las figuras 1 a 4, se inserta una estructura 20 de electrodo negativo en el aparato 1 de litación previa tal como se describió anteriormente. La estructura 20 de electrodo negativo tiene una estructura en la que una capa 22 de material activo de electrodo negativo está formada sobre al menos una superficie del colector 21 de corriente de electrodo negativo, y una parte 23 no recubierta está formada en al menos un lado de la capa 22 de material activo de electrodo negativo, y se forma aplicando una suspensión espesa de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo al colector de corriente de electrodo negativo. La estructura de electrodo negativo se enrolla sobre el rodillo de electrodo negativo.

Después de eso, la estructura 20 de electrodo negativo se desenrolla a partir del rodillo 40 de electrodo negativo y se inserta en el reactor 10 de litación previa. En primer lugar, la estructura 20 de electrodo negativo se inserta en la sección 10a de impregnación en el reactor 10 de litación previa y se impregna con la disolución 30 de litación previa mientras se mueve.

En este momento, el tiempo de impregnación puede establecerse de manera apropiada según la condición de litación previa. Por ejemplo, puede ser de 5 a 120 minutos, específicamente de 10 a 90 minutos, y más específicamente de 15 a 40 minutos. De este modo, dado que la estructura de electrodo negativo se establece de manera suficiente en la disolución de litación previa, la litación previa puede realizarse de manera uniforme en la estructura de electrodo negativo. Cuando el tiempo de impregnación supera el intervalo anterior, la durabilidad de la estructura de electrodo negativo disminuye y el material activo puede desprenderse fácilmente del colector de corriente. Cuando el tiempo de impregnación no está dentro del intervalo, resulta difícil que la disolución de litación previa penetre de manera suficiente en la estructura de electrodo negativo y puede resultar difícil realizar la litación previa de manera uniforme.

Después de eso, se somete la estructura 20 de electrodo negativo a litación previa mientras se mueve en la sección 10b de litación previa en la que está dispuesto el contraelectrodo 50 de metal de litio. La litación previa se realiza disponiendo un contraelectrodo 50 de metal de litio, que está dispuesto para estar separado de la estructura 20 de electrodo negativo, en una sección 10b de litación previa, y cargando electroquímicamente la estructura 20 de electrodo negativo mediante una unidad 60 de carga y descarga.

En este momento, el contraelectrodo 50 de metal de litio puede prevenir un fenómeno de cortocircuito que puede producirse mediante un contacto directo entre la estructura 20 de electrodo negativo y el contraelectrodo 50 de metal de litio durante la carga electroquímica por estar separado de la estructura 20 de electrodo negativo.

Además, el contraelectrodo 50 de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura 20 de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura 20 de electrodo negativo. Asimismo, una litación previa uniforme de la estructura 20 de electrodo negativo es posible mediante corriente fina al permitir inclinar el contraelectrodo 50 de metal de litio en una dirección específica. Los detalles sobre esto son tal como se describieron anteriormente.

En este momento, la distancia de separación (d_2) entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto final de la sección 10b de litación previa puede corresponder a de 1,2 a 5 veces, específicamente de 1,2 a 3 veces y más específicamente de 2 a 3 veces la distancia de separación (d_1) entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto inicial de la sección 10b de litación previa. Cuando la diferencia entre la distancia de separación entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto inicial de la sección 10b de litación previa y la distancia de

separación entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y el electrodo negativo 20 en el punto final de la sección 10b de litación previa está dentro del intervalo anterior, puede formarse una película de SEI estable dado que se forma de manera suficiente una corriente fina en la estructura 20 de electrodo negativo.

Además, la distancia de separación (d_1) entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto inicial de la sección 10b de litación previa puede estar en un intervalo de 1 a 20 mm. Específicamente, la distancia de separación (d_1) entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y la estructura 20 de electrodo negativo en el punto inicial de la sección 10b de litación previa puede estar en el intervalo de 3 a 15 mm, y más específicamente en el intervalo de 6 a 12 mm. Cuando la distancia de separación (d_1) entre el contraelectrodo 50 de metal de litio y el electrodo negativo 20 está en el intervalo anterior, es posible prevenir de manera suficiente un fenómeno de cortocircuito de electrodo que puede producirse mediante un contacto directo entre la estructura 20 de electrodo negativo y el contraelectrodo 50 de metal de litio, y puede insertarse suavemente litio en la estructura 20 de electrodo negativo en el momento de litación previa.

Además, el contraelectrodo 50 de metal de litio está dispuesto para estar orientado únicamente hacia la capa 22 de material activo de electrodo negativo. En concreto, el contraelectrodo 50 de metal de litio está dispuesto para no estar orientado hacia la parte 23 no recubierta formada en dos lados de la capa 22 de material activo de electrodo negativo. Esto es para prevenir que precipite metal de litio en la parte 23 no recubierta dado que el contraelectrodo 50 de metal de litio está orientado hacia la parte 23 no recubierta.

Además, el procedimiento de carga electroquímica para la litación previa puede realizarse en una densidad de corriente de 0,2 a 10 mA/cm², y preferiblemente de 2 a 6 mA/cm². Cuando se realiza la carga electroquímica en la densidad de corriente del intervalo anterior, puede realizarse una litación previa estable y uniforme en el material activo de electrodo negativo.

Tras someter la estructura 20 de electrodo negativo a litación previa en la sección 10b de litación previa, se envejece la estructura 20 de electrodo negativo mientras pasa a través de la sección 10c de envejecimiento. En el presente documento, el envejecimiento es una etapa de dejar la estructura 20 de electrodo negativo sometida a litación previa sin supervisión en la disolución 30 de litación previa durante un tiempo predeterminado.

En este procedimiento, los iones de litio insertados mediante litación previa pueden difundirse de manera más uniforme al interior y a la superficie del material activo de electrodo negativo. Si no se realiza el envejecimiento después de la litación previa, los iones de litio pueden no difundirse de manera uniforme en el material activo de electrodo negativo, haciendo de ese modo que sea difícil retirar de manera suficiente la capacidad irreversible, y existe una posibilidad de que pueda no producirse la carga/descarga uniforme tras la preparación del electrodo negativo.

El tiempo durante el cual se mueve la estructura 20 de electrodo negativo en la sección 10c de envejecimiento puede corresponder a de 0,5 a 21 veces, y preferiblemente de 1,8 a 10 veces el tiempo durante el cual se mueve la estructura 20 de electrodo negativo en la sección 10b de litación previa. En este intervalo, la difusión de iones de litio en el material activo de electrodo negativo puede realizarse de manera uniforme, y es posible prevenir un fenómeno en el que la capa de material activo de electrodo negativo se desprende del colector de corriente debido al envejecimiento excesivo o la resistencia aumenta debido al aumento en el grosor de la película sobre la superficie del electrodo negativo.

Además, el método para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye además sacar la estructura 20 de electrodo negativo envejecida fuera del reactor 10 de litación previa y lavar la estructura 20 de electrodo negativo. Específicamente, la estructura 20 de electrodo negativo se mueve en el disolvente 71 orgánico en el depósito 70 de lavado, y pueden retirarse impurezas que quedan en la estructura 20 de electrodo negativo. El disolvente 71 orgánico no contiene sal de litio, y puede usarse el mismo que el disolvente orgánico usado para la disolución de litación previa anteriormente descrita.

El tiempo durante el cual se mueve la estructura 20 de electrodo negativo envejecida en el depósito 71 de lavado puede corresponder a de 0,1 a 5 veces, y preferiblemente de 0,5 a 2 veces el tiempo durante el cual se mueve la estructura 20 de electrodo negativo en la sección 10b de litación previa. En este intervalo, pueden retirarse suavemente las impurezas que quedan de la estructura 20 de electrodo negativo.

El método para someter a litación previa un electrodo negativo según la presente invención incluye además secar la estructura de electrodo negativo lavada.

El disolvente orgánico que queda en la estructura de electrodo negativo mediante los procedimientos de impregnación, litación previa, envejecimiento y/o lavado puede retirarse mediante la etapa de secado.

Específicamente, el procedimiento de secado puede realizarse sacando la estructura 20 de electrodo negativo lavada fuera del depósito 70 de lavado, insertando la estructura 20 de electrodo negativo en una unidad 80 de secado preparada por separado, y haciendo que la estructura 20 de electrodo negativo se mueva en la unidad 80 de

secado.

La etapa de secado puede realizarse mediante aire o gas inerte. Específicamente, el gas inerte puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ar, N₂ y He.

La etapa de secado puede realizarse en el intervalo de 10 a 80 °C, específicamente en el intervalo de 20 a 60 °C, y más específicamente en el intervalo de 25 a 40 °C. Este intervalo de temperatura es preferible ya que puede prevenirse la oxidación de la estructura de electrodo negativo, y puede mantenerse el estado sometido a litación previa en el intervalo.

El tiempo durante el cual se seca la estructura 20 de electrodo negativo lavada puede corresponder a de 0,1 a 5 veces y preferiblemente de 0,5 a 2 veces el tiempo durante el cual se mueve la estructura de electrodo negativo en la sección 10b de litación previa. En este intervalo, es posible retirar suavemente el disolvente orgánico que queda en la estructura de electrodo negativo, y es posible prevenir un daño a la estructura de electrodo negativo, que puede producirse ya que el disolvente orgánico permanece en la estructura de electrodo negativo durante un tiempo prolongado.

El rodillo 90 de recogida puede estar instalado en la unidad 80 de secado, y la estructura 20 de electrodo negativo que se ha movido en la unidad 80 de secado puede enrollarse mediante el rodillo 90 de recogida. La estructura 20 de electrodo negativo enrollada mediante el rodillo 90 de recogida puede cortarse en un tamaño apropiado para fabricarse de ese modo finalmente como un electrodo negativo.

<Batería secundaria>

Además, la presente invención proporciona un método para fabricar una batería secundaria que incluye el método anteriormente descrito de someter a litación previa un electrodo negativo.

La batería secundaria tiene una forma en la que un conjunto de electrodos, que tiene una forma en la que un separador está interpuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo, está albergado en una carcasa de batería. El electrodo positivo tiene una estructura en la que se forma una capa de material activo de electrodo positivo a medida que se aplica una suspensión espesa de electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo, y el electrodo negativo es tal como se describió anteriormente.

En la presente invención, el colector de electrodo positivo tiene generalmente un grosor de 3 a 500 micrómetros. El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Los ejemplos del colector de corriente de electrodo positivo incluyen acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio, plata, o similares. El colector de corriente puede tener finas irregularidades en la superficie del mismo para aumentar la adhesión del material activo de electrodo positivo, y son posibles diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, una espuma, y un material textil no tejido.

En la presente invención, el material activo de electrodo positivo es un material capaz de provocar una reacción electroquímica y un óxido de litio-metal de transición, y contiene dos o más metales de transición. Los ejemplos del mismo incluyen: compuestos en capas tales como óxido de litio-cobalto (LiCoO₂) y óxido de litio-níquel (LiNiO₂) sustituido con uno o más metales de transición; óxido de litio-manganeso sustituido con uno o más metales de transición; óxido de litio-níquel representado por la fórmula LiNi_{1-y}M_yO₂ (donde M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zn o Ga y contiene al menos uno de los elementos anteriores, 0,01 ≤ y ≤ 0,7); óxido compuesto de litio-níquel-cobalto-manganeso representado por la fórmula Li_{1+z}Ni_bMn_cCo_{1-(b+c+d)}M_dO_(2-e)A_e tal como Li_{1+z}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, Li_{1+z}Ni_{0,4}Mn_{0,4}Co_{0,2}O₂, etc. (donde -0,5 ≤ z ≤ 0,5, 0,1 ≤ b ≤ 0,8, 0,1 ≤ c ≤ 0,8, 0 ≤ d ≤ 0,2, 0 ≤ e ≤ 0,2, b+c+d < 1, M = Al, Mg, Cr, Ti, Si o Y, y A = F, P o Cl); fosfato de metal y litio basado en olivino representado por la fórmula Li_{1+x}M_{1-y}M'_yPO_{4-z}X_z (donde M = metal de transición, preferiblemente Fe, Mn, Co o Ni, M' = Al, Mg o Ti, X = F, S o N, y -0,5 ≤ x ≤ 0,5, 0 ≤ y ≤ 0,5, 0 ≤ z ≤ 0,1).

Además, la suspensión espesa de electrodo positivo contiene además un material conductor y un aglutinante así como un material activo de electrodo positivo, que es tal como se describió anteriormente.

El separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se usa una película delgada aislante que tiene una alta permeabilidad iónica y resistencia mecánica. El diámetro de poro del separador es generalmente de 0,01 a 10 micrómetros, y el grosor es generalmente de 5 a 300 micrómetros. Los ejemplos de un separador de este tipo incluyen polímeros basados en olefina tales como polipropileno que es químicamente resistente e hidrófobo; una hoja o un material textil no tejido realizado de fibra de vidrio, polietileno o similar. Cuando se usa un electrolito sólido tal como un polímero como electrolito, el electrolito sólido también puede servir como separador.

Además, la carcasa de batería no está particularmente limitada siempre que se use como material exterior para envasar la batería, y puede usarse un tipo cilíndrico, cuadrado, o de bolsa y específicamente puede usarse una carcasa de batería de tipo de bolsa. La carcasa de batería de tipo de bolsa está generalmente realizada de una hoja laminada de aluminio y puede estar compuesta por una capa sellante interna para sellar, una capa de metal para prevenir la permeación de materiales, y una capa de resina externa que forma la parte más externa de la carcasa. Los expertos habituales en la técnica conocen detalles de la carcasa de batería, y, por tanto, se omitirá una descripción detallada de la misma.

Cuando un conjunto de electrodos está albergado en una carcasa de batería, se inyecta la disolución de electrolito y se sella. Después de eso, se fabrica una batería secundaria final mediante el procedimiento de formación. Los expertos habituales en la técnica conocen detalles sobre la disolución de electrolito, y, por tanto, se omitirá una descripción detallada de la misma.

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención en detalle con referencia a ejemplos. Sin embargo, las realizaciones según la presente invención pueden modificarse de otras formas diversas, y no debe interpretarse que el alcance de la presente invención esté limitado a los ejemplos descritos a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan para describir más completamente la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

<Preparación de la estructura de electrodo negativo>

Se añadió el 92 % en peso de material activo de electrodo negativo (el 90 % de grafito, el 10 % de SiO), el 3 % en peso de material conductor (negro de Danka), el 3,5 % en peso de aglutinante (SBR), y el 1,5 % en peso de espesante (CMC) a agua para preparar de ese modo una suspensión espesa de electrodo negativo.

Se recubrió la suspensión espesa de electrodo negativo sobre ambas superficies del colector de corriente de cobre (grosor: 8 μm), que después se laminó y se secó en un horno de vacío de 130 °C durante 12 horas, para formar de ese modo una capa de material activo de electrodo negativo sobre una superficie del colector de corriente de electrodo negativo de cobre (grosor: 70 μm , anchura: 10 cm) y formar las partes no recubiertas (1 cm) en dos lados de la capa de material activo de electrodo negativo, respectivamente, para fabricar de ese modo una estructura de electrodo negativo.

Se enrolló la estructura de electrodo negativo sobre un rodillo de electrodo negativo que está realizado de acero inoxidable y tiene un diámetro de 3 pulgadas.

<Preparación de reactor de litación previa>

Se preparó un reactor de litación previa realizado de acero inoxidable que tenía una anchura de 270 cm x longitud de 20 cm x altura de 60 cm. Se inyectó la disolución de litación previa en una cantidad correspondiente al 30 % de la altura del reactor de litación previa en el reactor de litación previa. Se mantuvo la temperatura del reactor de litación previa a 25 °C.

Se fabricó la disolución de litación previa añadiendo LiPF₆ con una concentración de 1,4 M como sal de litio a un disolvente orgánico, que se obtiene mezclando carbonato de etileno (EC), carbonato de fluoroetileno (FEC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) a una razón en volumen de 10:20:70.

Se dividió el reactor de litación previa en una sección de impregnación, una sección de litación previa, y una sección de envejecimiento. Se instaló una pluralidad de rodillos en la sección de impregnación, la sección de litación previa y la sección de envejecimiento para un movimiento suave de la estructura de electrodo negativo.

<Litación previa>

Se desenrolló la estructura de electrodo negativo a partir del rodillo de electrodo negativo, y se insertó en el reactor de litación previa a una velocidad de 1 cm/min. La estructura de electrodo negativo desenrollada entró en la sección de impregnación y se movió durante 50 minutos para impregnarse con la disolución de electrolito.

La estructura de electrodo negativo que había pasado a través de la sección de impregnación entró en la sección de litación previa, y se aplicó corriente eléctrica a una densidad de corriente de 3,04 mA/cm². En este momento, se aplicó la corriente en forma pulsada con un periodo de 5 segundos.

Se dispuso un contraelectrodo de metal de litio para estar separado de la estructura de electrodo negativo una distancia predeterminada en la sección de litación previa, y se unió acero inoxidable (SUS) al contraelectrodo de metal de litio para soportar el contraelectrodo de metal de litio.

En este momento, el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo. Específicamente, la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto inicial de la sección de litación previa se estableció a 6 mm, y la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto final de la sección de litación previa se estableció a 7,2 mm. En concreto, se estableció una distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en un punto final de la sección de litación previa para corresponder a 1,2 veces una distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en un punto inicial de la sección de litación previa.

Entonces, la estructura de electrodo negativo que había pasado a través de la sección de litación previa entró en la sección de envejecimiento y se sometió a envejecimiento mientras se movía en la sección de envejecimiento durante 30 minutos.

<Lavado y secado>

Se preparó un depósito de lavado realizado de acero inoxidable que tenía una anchura de 50 cm x longitud de 20 cm x altura de 60 cm. Se instaló un rodillo para transferir una estructura de electrodo negativo entre el reactor de litación previa y el depósito de lavado. Carbonato de dimetilo, en una cantidad correspondiente al 30 % de la altura del depósito de lavado, estaba contenido en el depósito de lavado.

Se sacó la estructura de electrodo negativo envejecida fuera del reactor de litación previa y se insertó en el depósito de lavado, y se movió en el depósito de lavado durante 50 minutos.

Después de eso, se preparó una unidad de secado realizada de acero inoxidable que tenía una anchura de 20 cm x longitud de 20 cm x altura de 60 cm. La temperatura de la unidad de secado era de 25 °C, y se llenó gas inerte en la misma. Se instaló un rodillo para transferir la estructura de electrodo negativo entre el depósito de lavado y la unidad de secado. Se instaló un rodillo de recogida en la unidad de secado.

La estructura de electrodo negativo lavada se movió en la unidad de secado a través del rodillo durante 20 minutos. La estructura de electrodo negativo que se había movido en la unidad de secado se enrolló mediante el rodillo de recogida.

Ejemplo 2

Se fabricó la estructura de electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque, en la sección de litación previa, el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo, y la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto inicial de la sección de litación previa se estableció a 6 mm, y la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto final de la sección de litación previa se estableció a 12 mm.

Ejemplo 3

Se fabricó la estructura de electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque, en la sección de litación previa, el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo, y la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto inicial de la sección de litación previa se estableció a 6 mm, y la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto final de la sección de litación previa se estableció a 18 mm.

Ejemplo comparativo 1

Tal como se muestra en la figura 6, se dispuso el contraelectrodo de metal de litio para ser paralelo a la estructura de electrodo negativo en la sección de litación previa. En este momento, la distancia entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo se mantuvo a 6 mm. Se fabricó la estructura de electrodo negativo como en el ejemplo 1 excepto por el punto anterior.

Ejemplo comparativo 2

Se fabricó la estructura de electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque, en la sección de litación previa, el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo disminuye gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo tal como se muestra en la figura 7, y la distancia de separación entre el

contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto inicial de la sección de litación previa se estableció a 6 mm, y la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto final de la sección de litación previa se estableció a 3 mm.

5 Ejemplo experimental

<Preparación de batería secundaria de litio>

10 Se dividió la estructura de electrodo negativo, que se fabricó en los ejemplos y ejemplos comparativos, en 3 partes en la dirección de anchura para establecer secciones (secciones a a c), y se cortó el electrodo negativo en el tamaño de celda de tipo botón en cada sección. En concreto, la sección b es una porción central en la dirección de anchura de la estructura de electrodo negativo, y las secciones a y c son dos porciones de borde adyacentes a la parte no recubierta basándose en la dirección de anchura en la estructura de electrodo negativo.

15 Después de eso, se prepararon un electrodo negativo, y una lámina de metal de litio, que era un contraelectrodo con respecto al electrodo negativo, y se interpuso un separador de poliolefina entre los mismos. Después de eso, se fabricó una semicelda de tipo botón inyectando una disolución de electrolito que se obtiene disolviendo LiPF_6 1 M en un disolvente obtenido mezclando carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) a la razón en volumen de 50:50.

20 <Prueba de reversibilidad inicial>

25 Se realizó una prueba de reversibilidad para la semicelda de tipo botón fabricada tal como se describió anteriormente usando un dispositivo de carga-descarga electroquímica. Durante la carga, se cargó la batería a una densidad de corriente con una tasa de 0,1 C hasta una tensión de 0,005 V (frente a Li/Li^+), y se descargó hasta una tensión de 1,5 V a la misma densidad de corriente durante la descarga. En este momento, se midió la reversibilidad inicial usando la razón de la capacidad de carga con respecto a la capacidad de carga como en la fórmula, y el resultado se muestra en la tabla 1.

30 [Fórmula 1]

Eficiencia inicial (%) = $\{(\text{capacidad de descarga inicial}) / (\text{capacidad de carga inicial})\} \times 100$

35 [Tabla 1]

Eficiencia inicial (%)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Sección a	99,4	99,0	98,3	94,3	89,5
Sección b	99,2	99,1	98,8	97,1	98,0
Sección c	99,3	98,9	98,6	93,9	90,3

40 Haciendo referencia a la tabla 1, se observa que las eficiencias iniciales del electrodo negativo según los ejemplos eran superiores a las de los ejemplos comparativos. Esto se debe a que una gran cantidad de iones de litio entraron en la estructura de electrodo negativo durante la parte inicial de la sección de litación previa, y después se formó una película de SEI estable durante la última parte de la sección de litación previa. Por otro lado, en el caso del ejemplo comparativo 1, la eficiencia inicial era inferior a la de los ejemplos porque no se aplicó una corriente fina. En el caso del ejemplo comparativo 2, se formó una película de SEI en un estado en el que la carga de litio no era suficiente dado que se aplicó una corriente fina durante la parte inicial de la litación previa y, como tal, el litio no logró fluir al interior del lado profundo de la estructura de electrodo negativo y se produjo una reacción secundaria en la superficie, lo cual redujo la eficiencia inicial.

45 Además, haciendo referencia a la tabla 1, en el caso del electrodo negativo según el ejemplo, no hubo ninguna diferencia significativa en la eficiencia inicial entre las secciones porque la litación previa se realizó de manera uniforme debido a la corriente fina. En el caso de los ejemplos comparativos 1 y 2, dado que la estructura de electrodo negativo se agita en la dirección de anchura mientras se mueve en la sección de litación previa, el tiempo durante el cual los dos lados (sección a y sección c) de la estructura de electrodo negativo están orientados hacia el contraelectrodo de metal de litio disminuyó, reduciendo de ese modo la cantidad de litación previa. Además, en esta situación, dado que no se formó una corriente fina, no se realizó de manera uniforme una litación previa, produciendo de ese modo una diferencia en cuanto a la eficiencia inicial mediante secciones.

50 Por otro lado, en esta memoria descriptiva, se usan términos que indican direcciones tales como arriba, abajo, izquierda, derecha, antes, y después, pero resulta evidente que estos términos son únicamente por conveniencia de la descripción y pueden cambiar dependiendo de la ubicación del objeto o la ubicación del observador.

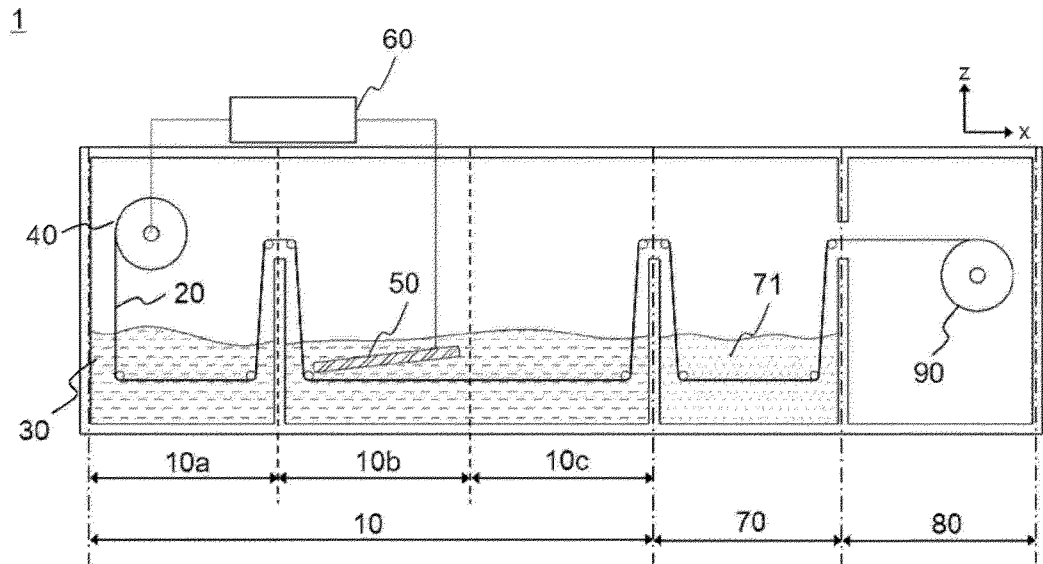
REIVINDICACIONES

1. Aparato para someter a litación previa un electrodo negativo, comprendiendo el aparato:
 - 5 un reactor de litación previa que está secuencialmente dividido en una sección de impregnación, una sección de litación previa y una sección de envejecimiento, y alberga una disolución de litación previa en la que se mueve una estructura de electrodo negativo;
 - 10 un rodillo de electrodo negativo que está dispuesto fuera de la disolución de litación previa y sobre el que se enrolla la estructura de electrodo negativo antes de moverse;
 - 15 un contraelectrodo de metal de litio que está dispuesto en la disolución de litación previa en la sección de litación previa y está separado de la estructura de electrodo negativo una distancia predeterminada para estar orientado hacia la estructura de electrodo negativo que se mueve en la disolución de litación previa; y
 - 20 una unidad de carga y descarga que está conectada a la estructura de electrodo negativo y al contraelectrodo de metal de litio,
 - 25 en el que el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo.
2. Aparato según la reivindicación 1, en el que el contraelectrodo de metal de litio está dispuesto en la sección de litación previa.
3. Aparato según la reivindicación 2, en el que una distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en un punto final de la sección de litación previa corresponde a de 1,2 a 5 veces una distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en un punto inicial de la sección de litación previa.
4. Aparato según la reivindicación 3, en el que la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto inicial de la sección de litación previa está en un intervalo de 1 a 20 mm.
5. Aparato según la reivindicación 1, en el que la estructura de electrodo negativo tiene una estructura en la que una capa de material activo de electrodo negativo está formada sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, y una parte no recubierta está formada en al menos un lado en una dirección de anchura de la capa de material activo de electrodo negativo.
6. Aparato según la reivindicación 5, en el que el contraelectrodo de metal de litio está dispuesto para estar orientado únicamente hacia la capa de material activo de electrodo negativo.
7. Aparato según la reivindicación 1, que comprende además un depósito de lavado que contiene un disolvente orgánico.
8. Aparato según la reivindicación 7, que comprende además una unidad de secado que seca la estructura de electrodo negativo que ha pasado a través del depósito de lavado, y un rodillo de recogida para enrollar y desenrollar la estructura de electrodo negativo transferida a la unidad de secado.
9. Método para someter a litación previa un electrodo negativo, comprendiendo el método:
 - 50 preparar una estructura de electrodo negativo y el aparato para someter a litación previa un electrodo negativo según la reivindicación 1;
 - 55 impregnar la estructura de electrodo negativo con una disolución de litación previa mientras se mueve la estructura de electrodo negativo en la sección de impregnación en el reactor de litación previa;
 - 60 someter a litación previa la estructura de electrodo negativo impregnada mientras se mueve la estructura de electrodo negativo en la disolución de litación previa de la sección de litación previa; y
 - 65 envejecer la estructura de electrodo negativo sometida a litación previa en la sección de envejecimiento,
 - en el que la litación previa se realiza disponiendo un contraelectrodo de metal de litio, que está dispuesto para estar separado de la estructura de electrodo negativo, en una sección de litación previa, y cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo, y

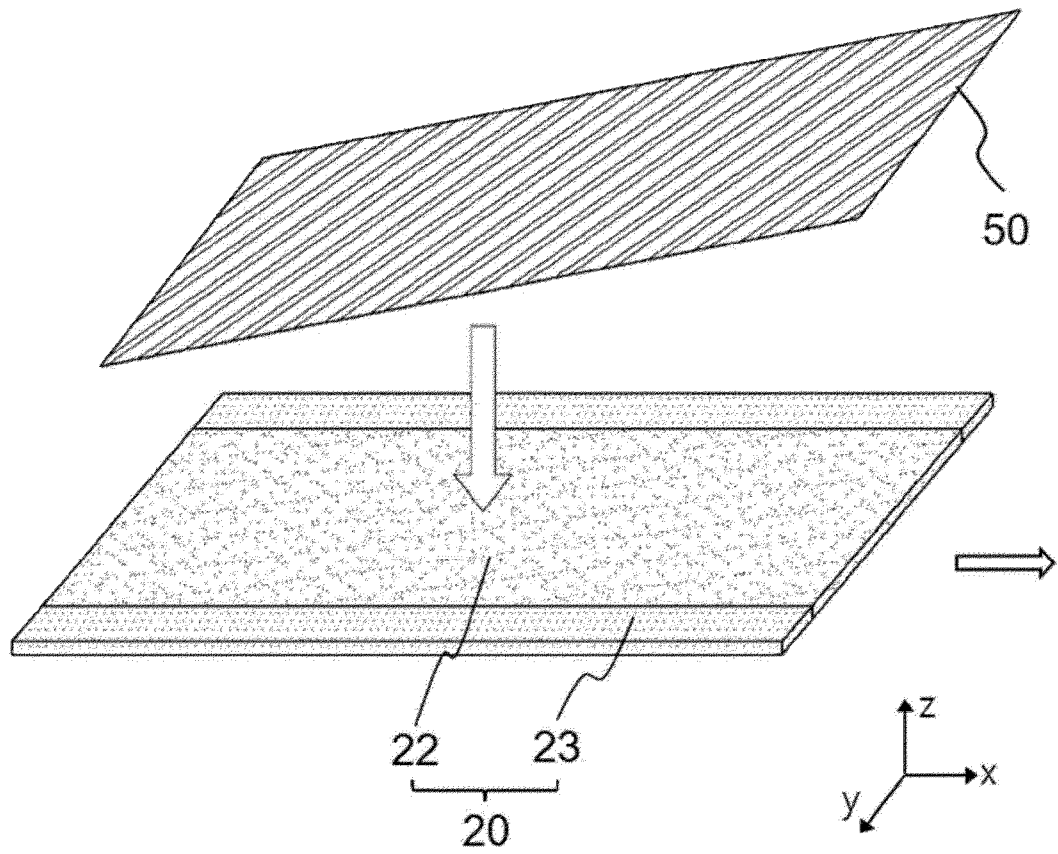
en el que el contraelectrodo de metal de litio está inclinado de tal manera que una distancia de separación con la estructura de electrodo negativo aumenta gradualmente en una dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo.

- | | | |
|----|-----|---|
| 5 | 10. | Método según la reivindicación 9, en el que una distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en un punto final de la sección de litación previa corresponde a de 1,2 a 5 veces una distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en un punto inicial de la sección de litación previa. |
| 10 | 11. | Método según la reivindicación 9, en el que la distancia de separación entre el contraelectrodo de metal de litio y la estructura de electrodo negativo en el punto inicial de la sección de litación previa está en un intervalo de 1 a 20 mm. |
| 15 | 12. | Método según la reivindicación 9, en el que la estructura de electrodo negativo tiene una estructura en la que una capa de material activo de electrodo negativo está formada sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, y una parte no recubierta está formada en al menos un lado en una dirección de anchura de la capa de material activo de electrodo negativo. |
| 20 | 13. | Método según la reivindicación 9, en el que el contraelectrodo de metal de litio envejecido está dispuesto para estar orientado únicamente hacia la capa de material activo de electrodo negativo. |
| | 14. | Método según la reivindicación 9, que comprende además sacar la estructura de electrodo negativo fuera del reactor de litación previa y lavar la estructura de electrodo negativo. |
| 25 | 15. | Método según la reivindicación 14, que comprende además secar la estructura de electrodo negativo lavada. |

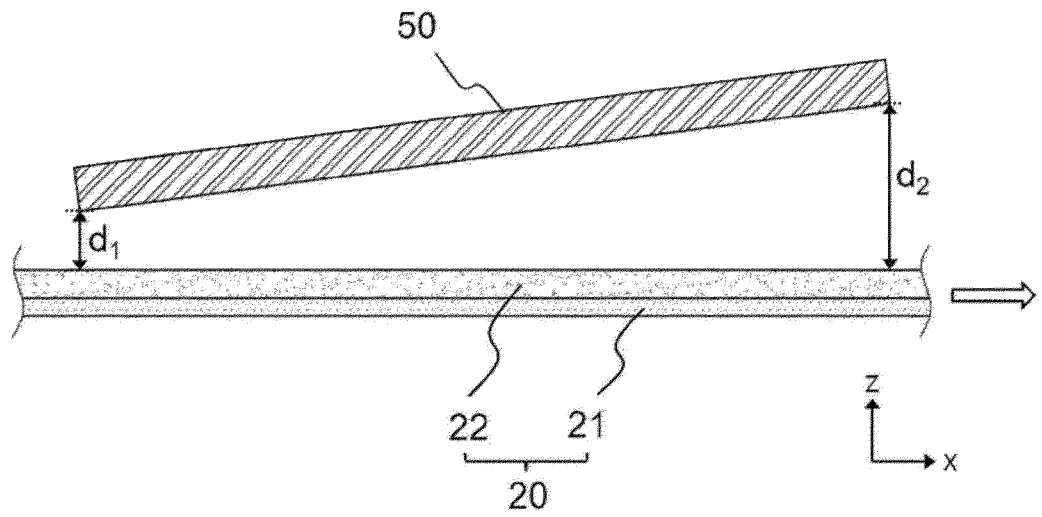
【FIG. 1】



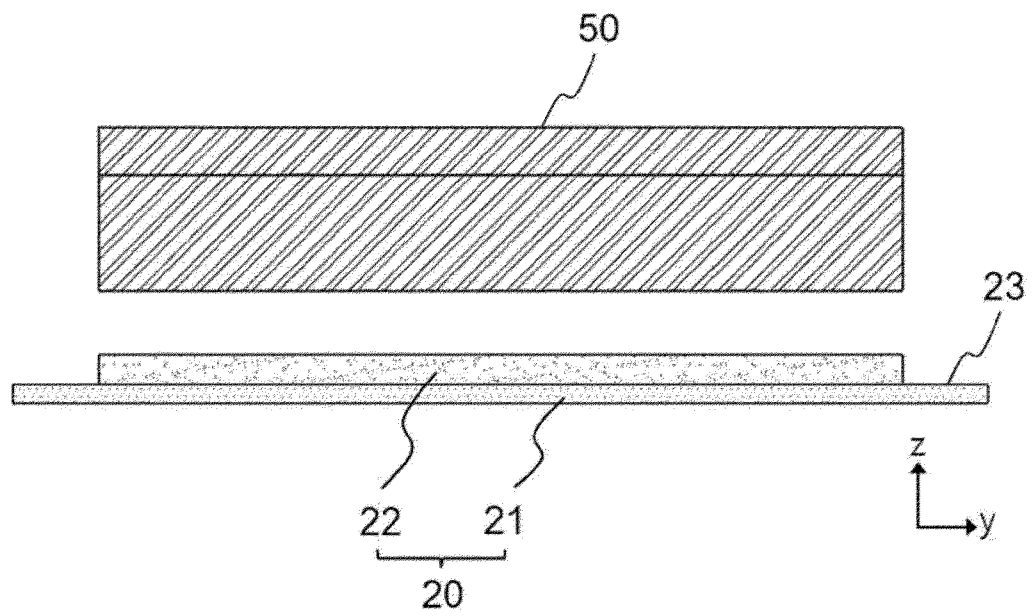
【FIG. 2】



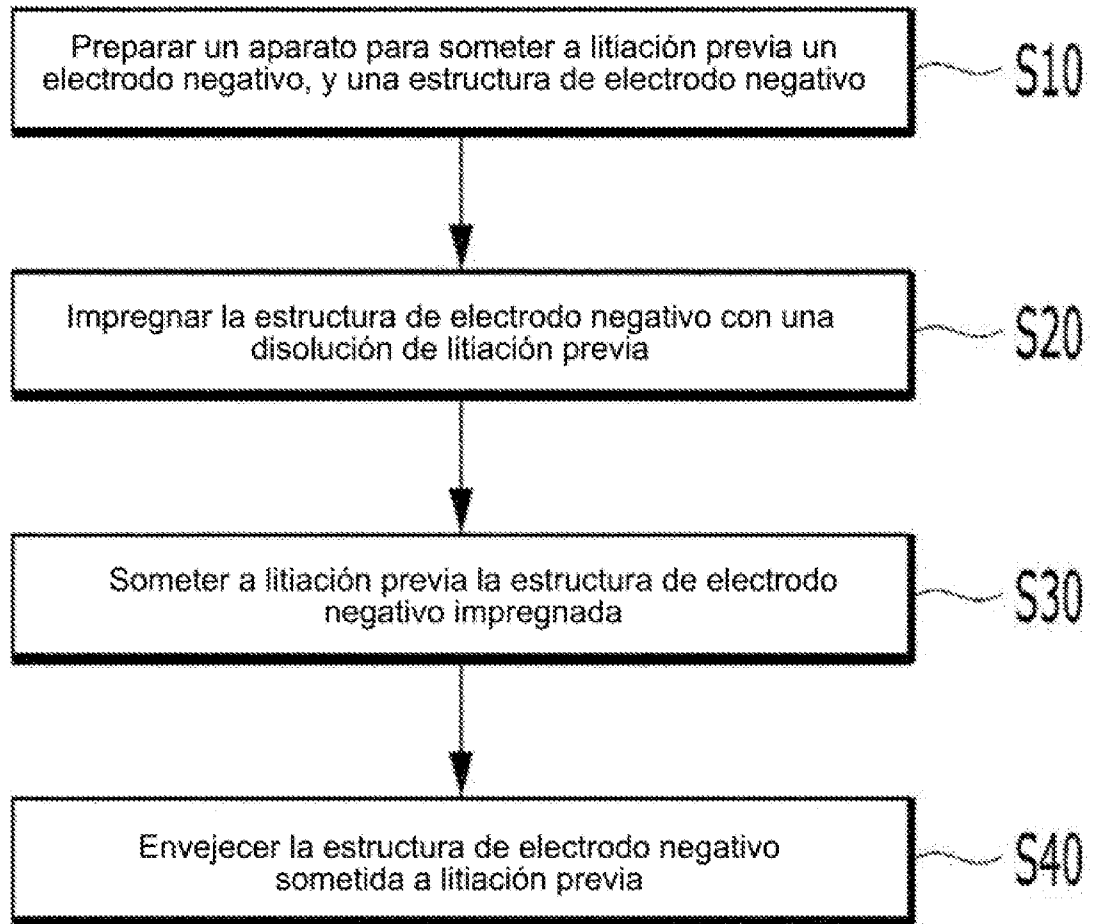
【FIG. 3】



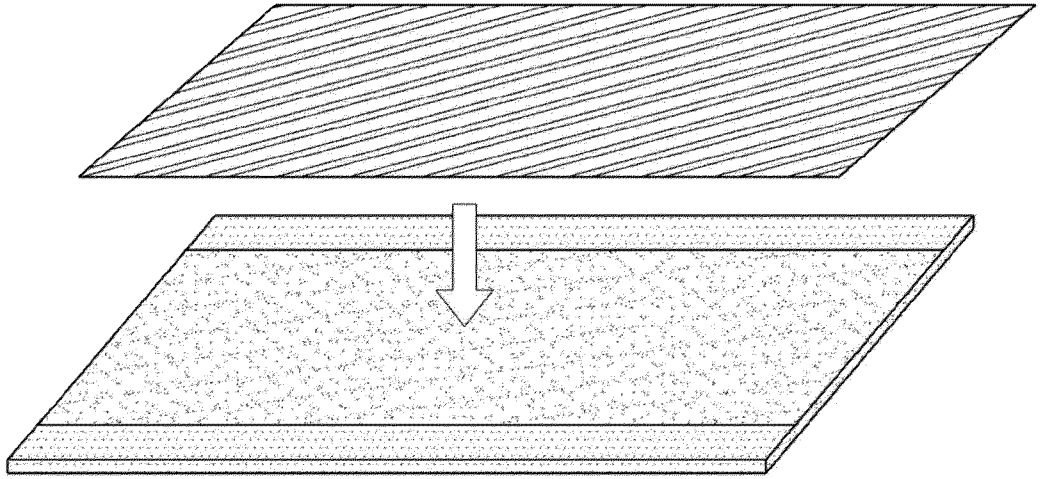
【FIG. 4】



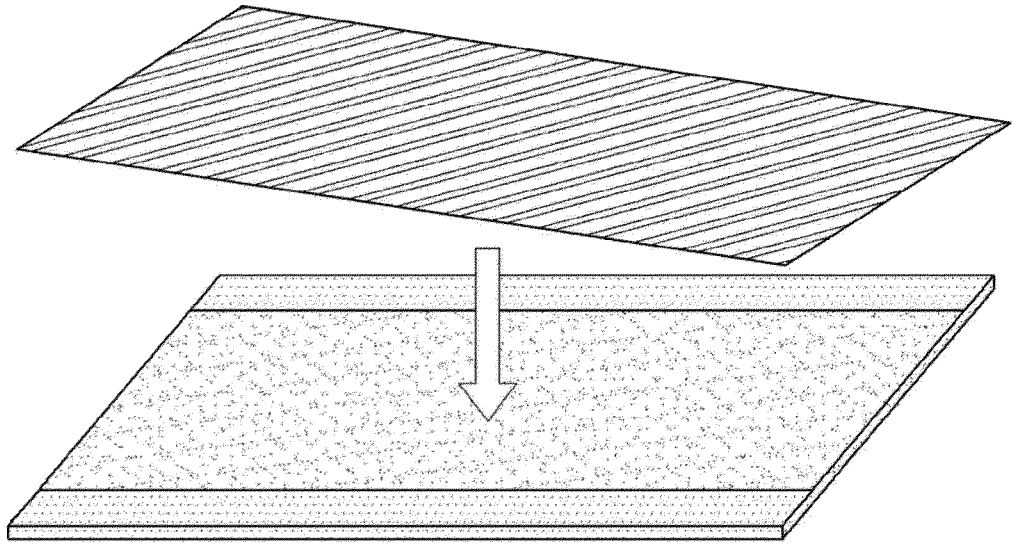
【FIG. 5】



【FIG. 6】



【FIG. 7】



【FIG. 8】

