

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 996 879**

51 Int. Cl.:

C25D 1/04 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
C23C 22/27 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2018** **PCT/KR2018/009862**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2019** **WO19045387**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2018** **E 18851880 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024** **EP 3677707**

54 Título: **Lámina de cobre electrolítico, procedimiento de fabricación de la misma y ánodo para batería secundaria de litio de alta capacidad que incluye la misma**

30 Prioridad:

30.08.2017 KR 20170110100

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

73 Titular/es:

SK NEXILIS CO., LTD. (100.00%)
2, 3 sandan 2-gil, Buk-myeon, Jeongeup-si
Jeollabuk-do, KR

72 Inventor/es:

KIM, SEUNG MIN y
LEE, AN NA

74 Agente/Representante:

ANGOLOTI BENAVIDES, Joaquín

ES 2 996 879 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

Lámina de cobre electrolítico, procedimiento de fabricación de la misma y ánodo para batería secundaria de litio de alta capacidad que incluye la misma

[Campo técnico]

La presente invención se refiere a una lámina de cobre electrolítico y, más particularmente, a una lámina de cobre electrolítico que tiene una adhesión superior a un material activo de una batería secundaria de litio.

[Antecedentes de la técnica]

Con el uso generalizado de los productos electrónicos de consumo, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc., y la popularidad de los vehículos híbridos, la demanda de baterías de litio ha aumentado rápidamente.

En las baterías secundarias de litio, el colector de corriente anódico está hecho generalmente de una lámina de cobre electrolítico. La lámina de cobre electrolítico se fabrica por medio de un proceso de galvanoplastia de modo que se forma una superficie brillante de rugosidad relativamente baja en una superficie de la lámina de cobre electrolítico y una superficie mate de rugosidad relativamente alta en la otra superficie. La superficie mate de la lámina de cobre electrolítico se recubre con un material activo, tal como una suspensión a base de carbono.

La fuerza de adhesión entre el material activo y la lámina de cobre electrolítico utilizada como colector de corriente depende del estado de la superficie de la lámina de cobre electrolítico, y el rendimiento y la capacidad de la batería secundaria de litio pueden determinarse en función de la fuerza de adhesión. En particular, si la fuerza de adhesión entre el colector de corriente y el material activo es baja, el material activo puede separarse del colector de corriente durante la vida útil de la batería secundaria, causando así problemas como cortocircuitos internos.

Se sabe que el oxígeno en la superficie de una lámina de cobre electrolítico, que tiene propiedades hidrófilas, aumenta la adhesión de la lámina de cobre al material activo. Sin embargo, un inconveniente del oxígeno en la capa superficial de la lámina de cobre es que aumenta la resistencia de la superficie. Por lo tanto, se requiere un control sobre la capa superficial de la lámina de cobre para proporcionar una batería secundaria de litio fiable.

El documento US 2013/306486 A1 divulga una lámina de cobre electrolítico que tiene una primera superficie y una segunda superficie opuesta a la primera superficie, comprendiendo la lámina de cobre electrolítico una primera capa protectora y una segunda capa protectora que comprende un cromato.

El documento JP 2000 160357 A se refiere a una lámina metálica con tratamiento superficial que tiene un sustrato en el que al menos la cara exterior está formada por un metal y una capa de compuesto de cromo formada al menos sobre una parte de la cara exterior del sustrato, en la que se forman muchas proyecciones escamosas finas sobre la superficie de la capa de compuesto de cromo, el espesor de la capa de compuesto de cromo es de 0,05 a 3,0 μm , y la capa de compuesto de cromo tiene una relación elemental específica de oxígeno/cromo.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Un aspecto de la presente invención para lograr la demanda técnica descrita anteriormente es proporcionar una lámina de cobre electrolítico para una batería secundaria de Li que tenga una adhesión superior a un material activo y una baja resistencia eléctrica.

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar una lámina de cobre electrolítico que tiene un perfil de capa de oxígeno superficial capaz de impartir una alta adhesión y una baja resistencia eléctrica a la lámina de cobre.

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de fabricación de la mencionada lámina de cobre electrolítico.

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar un ánodo para una batería secundaria de Li con una alta tasa de retención de la capacidad de descarga, que comprende la mencionada lámina de cobre electrolítico.

[Solución técnica]

Los problemas técnicos mencionados se resuelven mediante las reivindicaciones adjuntas.

[Efectos ventajosos]

Según la presente invención, se puede proporcionar un colector de corriente de lámina de cobre electrolítico para una batería secundaria de Li que tiene una baja resistencia eléctrica y una alta adhesión a un material activo.

Además, la presente invención puede proporcionar un colector de corriente de lámina de cobre electrolítico cuyo perfil de concentración de oxígeno superficial se ajusta de tal manera que el colector de corriente puede tener una adhesión superior a un material activo.

Además, la presente invención puede proporcionar un ánodo de una batería secundaria de Li con una alta tasa de retención de la capacidad de descarga.

[Descripción de los dibujos]

La FIG. 1 es una vista en sección transversal de una lámina de cobre electrolítico según una realización de la presente invención.

La FIG. 2 es una vista en sección transversal de un ánodo para una batería secundaria de Li según una realización de la presente invención.

La FIG. 3 muestra esquemáticamente un aparato para fabricar una lámina de cobre electrolítico de la presente invención.

La FIG. 4 es un gráfico que muestra un perfil de concentración de cada componente obtenido midiendo las segundas superficies de las láminas de cobre electrolítico del Ejemplo 1 con un dispositivo AES.

La FIG. 5 es un gráfico que muestra los perfiles de concentración de oxígeno obtenidos midiendo las segundas superficies de las láminas de cobre electrolítico del Ejemplo 1, Ejemplo 2 y Ejemplo Comparativo 1 con un dispositivo AES.

[Modo de la invención]

A continuación, se describirán realizaciones preferibles de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos.

La FIG. 1 es una vista en sección transversal de una lámina de cobre electrolítico según una realización de la presente invención.

Con referencia a la FIG. 1, la lámina de cobre electrolítico 110 tiene una primera superficie 110a y una segunda superficie 110b opuesta a la primera superficie 110a, y comprende una primera capa protectora 112 que forma la primera superficie 110a, una segunda capa protectora 113 que forma la segunda superficie 110b, y una película de cobre 111 entre la primera y segunda capas protectoras 112 y 113.

En la presente invención, la lámina de cobre electrolítico 110 tiene un determinado espesor, por ejemplo, un espesor de 4 a 30 μm . Si el espesor de la lámina de cobre es inferior a 4 μm , se produce un deterioro de la trabajabilidad en un proceso de fabricación de baterías. Si el espesor de la lámina de cobre es superior a 30 μm , es difícil producir una batería secundaria de Li de alta capacidad con una lámina de cobre tan gruesa.

La película de cobre 111 se forma sobre un tambor catódico rotatorio mediante un proceso de galvanoplastia, y tiene una superficie brillante (superficie S) 111a, que es una superficie que está en contacto con el tambor catódico rotatorio durante el proceso de galvanoplastia, y una superficie mate (superficie M) 111b opuesta a la misma.

La primera y segunda capas protectoras 112 y 113 comprenden capas de revestimiento anticorrosión. La capa de revestimiento anticorrosión comprende un cromato. La primera y segunda capas protectoras 112 y 113 evitan que la película de cobre 111 se oxide o corroa, y mejoran la adhesión a un material activo.

De acuerdo con la presente invención, el perfil del componente de oxígeno de la lámina de cobre electrolítico a lo largo de la dirección del espesor tiene las siguientes características. La parte que contiene oxígeno en la segunda superficie 110b de la lámina de cobre electrolítico tiene un espesor (OT) no inferior a 1,5 nm. En este caso, el espesor (OT) de la parte que contiene oxígeno en la segunda superficie 110b es un espesor de conversión de SiO_2 de una porción de la segunda capa protectora 113, y la porción de la segunda capa protectora 113 es una porción que muestra una concentración de componente de oxígeno no inferior al 10 % en átomos cuando se mide con AES (espectroscopia electrónica Auger) desde la segunda superficie 110b. Además, el espesor de la parte que contiene oxígeno en la segunda superficie 110b es inferior a 8,0 nm. Si el espesor de la parte que contiene oxígeno es inferior a 1,5 nm, el número de sitios activos del oxígeno, que contribuyen a la propiedad hidrófila de la superficie, es demasiado pequeño para proporcionar una fuerza de adhesión suficiente entre un material de ánodo y la superficie de la lámina de cobre. Por lo tanto, cuando se evalúa una batería secundaria de Li producida mediante la repetición de cargas y descargas, el material del ánodo se separa fácilmente de la lámina de cobre y la eficiencia de carga de la batería disminuye rápidamente. Si el espesor de la parte que contiene oxígeno es superior a 8,0 nm, la resistencia en la superficie de la lámina de cobre aumenta y la alta resistencia hace que la eficiencia de carga de la batería secundaria de Li disminuya.

Además, en la presente invención, la diferencia entre los espesores (OT) de las partes que contienen oxígeno en la segunda superficie 110b y la primera superficie 110a no es superior a 5,8 nm. Al igual que el espesor (OT) de la parte que contiene oxígeno en la segunda superficie 110b, el espesor (OT) de la parte que contiene oxígeno en la primera superficie 110a es un espesor de conversión de SiO₂ de una porción de la primera capa protectora 112, en donde la porción de la primera capa protectora 112 es una porción que muestra una concentración de componente de oxígeno no inferior al 10 % en átomos cuando se mide con AES desde la primera superficie 110a.

Si la diferencia entre los espesores de las partes que contienen oxígeno en las superficies primera y segunda 110a y 110b es superior a 5,8 nm, después de recubrir y secar el material de ánodo en ambas superficies de la lámina de cobre, se produce alabeo en la placa de electrodo producida debido a la diferencia entre la adhesión de ambas superficies de la lámina de cobre al material de ánodo y se produce plegado durante el proceso de rollo a rollo para producir la batería secundaria de Li.

En la presente invención, es deseable que, tras un tratamiento térmico a 110 °C durante 10 minutos, la lámina de cobre electrolítica tenga una resistencia a la rotura de 25-57 kgf/mm². Si la resistencia a la rotura es inferior a 25 kgf/mm², cuando una batería secundaria de Li producida mediante la aplicación de un material activo que contiene Si se evalúa mediante la repetición de cargas y descargas, dicha resistencia insuficiente de la propia lámina de cobre provoca una desconexión que, a su vez, disminuye rápidamente la eficiencia de carga de la batería. Si la resistencia a la rotura es superior a 57 kgf/mm², la lámina de cobre tiene una propiedad de estiramiento notablemente baja. Por lo tanto, cuando se evalúa una batería secundaria de Li mediante la repetición de cargas y descargas, una lámina de cobre que no pueda soportar la expansión de volumen puede provocar una desconexión del electrodo que, a su vez, disminuye rápidamente la eficiencia de carga de la batería.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere que la lámina de cobre electrolítico tenga una desviación de peso en la dirección de la anchura inferior al 5 %. Si la desviación de peso es superior al 5 %, pueden producirse arrugas durante los procesos de fabricación de la lámina de cobre y la batería secundaria de Li.

En la presente invención, la altura máxima (Rp) en el perfil de superficie de la segunda superficie se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,36-1,69 µm. Si la altura máxima en el perfil de superficie de la lámina de cobre electrolítico es inferior a 0,36 µm, la superficie de la lámina de cobre no puede proporcionar suficientes sitios activos para un recubrimiento uniforme del material activo y, por lo tanto, el material activo no puede recubrirse de manera uniforme sobre ella. Además, si la altura máxima es superior a 1,69 µm, la altura del pico en la superficie de la lámina de cobre es demasiado alta para un recubrimiento uniforme del material activo y, por lo tanto, se produce el mismo problema mencionado anteriormente. El recubrimiento no uniforme del material activo provoca separaciones locales del material activo recubierto en la superficie del electrodo.

De manera opcional, en la presente invención, la primera y segunda capas protectoras 112 y 113 pueden comprender, además, una capa de tratamiento de rugosidad. La capa de tratamiento de rugosidad puede formarse mediante galvanoplastia de uno de cobre, cobalto y níquel o mediante galvanoplastia de una aleación que contenga no menos de dos de los mismos. La capa de tratamiento de rugosidad puede disponerse entre la capa de revestimiento anticorrosión y la película de cobre.

La FIG. 2 es una vista en sección transversal de un ánodo 100 para una batería secundaria de Li de acuerdo con una realización de la presente invención.

Con referencia a la FIG. 2, como se describe en relación con la FIG. 1, la lámina de cobre electrolítico 110 que tiene una primera superficie 110a y una segunda superficie 110b comprende una primera capa protectora 112 que forma la primera superficie 110a, una segunda capa protectora 113 que forma la segunda superficie 110b y una película de cobre 111 entre la primera y segunda capas protectoras 112 y 113.

Sobre la primera y segunda capas protectoras 112 y 113 se proporcionan capas de material activo de ánodo 120.

La capa de material activo de ánodo 120 puede incluir un compuesto a base de carbono, tal como grafito, coque, etc. Además, el material activo de la capa de material activo de ánodo 120 puede comprender al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni y Fe; una aleación que comprende el metal; o un compuesto que contiene el metal. El material activo de la capa de material activo de ánodo 120 puede ser un material compuesto del metal y carbono. La capa de material activo de ánodo 120 puede incluir, además, un material conductor y un aglutinante.

La FIG. 3 muestra esquemáticamente un aparato de fabricación de láminas de cobre electrolítico de la presente invención.

El aparato de fabricación de láminas de cobre electrolítico de la FIG. 3 ilustra un proceso de rollo a rollo que comprende una etapa de formación de película y una etapa posterior de tratamiento anticorrosión.

Tal como se ilustra en la FIG. 3, una placa de ánodo 30 y un tambor catódico rotatorio 40 se proporcionan en un

electrolito 20 contenido en un baño electrolítico 10, dispuestos a una distancia el uno del otro. El tambor catódico rotatorio 40 gira en una dirección determinada. Cuando se aplica una corriente eléctrica, la corriente fluye entre el tambor catódico 40 y la placa de ánodo 30 a través del electrolito 20 como medio, y se realiza la galvanoplastia. La película de cobre 111 electrodepositada sobre la superficie del tambor catódico 40 es enrollada por el rodillo guía 80.

Como electrolito 20 para la deposición de la película de cobre 111e puede utilizarse una solución de recubrimiento de sulfato de cobre, pirofosfato de cobre o sulfamato de cobre. En la presente invención, se utiliza preferiblemente una solución de recubrimiento de sulfato de cobre como electrolito.

La placa de ánodo 30 puede comprender una primera placa de ánodo 31 y una segunda placa de ánodo 32 que están aisladas eléctricamente entre sí. La densidad de corriente proporcionada por la placa de ánodo 30, es decir, la densidad de corriente proporcionada por cada una de la primera y segunda placas de ánodo 31 y 32, puede ser de 40 a 80 A/dm². Cuanto mayor sea la densidad de corriente, más uniforme será la superficie formada por galvanoplastia, de modo que la Rp media de la lámina de cobre disminuirá. Si la densidad de corriente es superior a 80 A/dm², la Rp se vuelve menor que el límite inferior requerido de la misma. Por otra parte, si la densidad de corriente es inferior a 40 A/dm², la galvanoplastia se realiza de forma aproximada y Rp se vuelve mayor que el límite superior del intervalo requerido en la especificación.

Según una realización de la presente invención, el electrolito 20 puede incluir de 70 a 90 g/l de iones de cobre y de 80 a 120 g/l de ácido sulfúrico.

Según la presente invención, el contenido de carbono inorgánico total (TIC) en el electrolito se controla para que no sea superior a 0,05 g/l y el contenido de iones de Fe en el mismo se controla para que no sea superior a 0,3 g/l. Si la concentración de TIC es superior a 0,05 g/l, los componentes de carbono inorgánico aceleran el crecimiento de la capa de recubrimiento, disminuyendo así su resistencia a la rotura. Si la concentración de Fe es superior a 0,3 g/l, el componente de Fe se deposita conjuntamente con el cobre y la aleación así formada aumenta excesivamente la resistencia a la rotura.

Además, es deseable que el electrolito 20 se mantenga a una temperatura de 50 a 60 °C y que el flujo del electrolito 20 introducido en el baño electrolítico 10 se mantenga entre 40 y 46 m³/hora. Si el flujo del electrolito 20 no es superior a 40 m³/hora, los iones de cobre no pueden suministrarse a la superficie del tambor catódico rotatorio 40 de manera suficiente, lo que provoca una película delgada recubierta de manera no uniforme. Si el flujo del electrolito 20 es superior a 46 m³/hora, el caudal del electrolito 20 que pasa a través de un filtro es excesivamente alto, lo que hace que la vida útil del filtro disminuya rápidamente.

La película de cobre producida por el recubrimiento se introduce en el baño de tratamiento anticorrosión 50 mediante el rodillo guía 80.

Según la presente invención, la solución de tratamiento anticorrosión 60 incluye un cromato. Puede utilizarse una solución acuosa mixta preparada mezclando un dicromato tal como M₂Cr₂O₇ (donde M es un metal monovalente) o un ácido crómico tal como CrO₃ con hidróxido alcalino y ácido. La solución de tratamiento anticorrosión puede incluir, además, una sal de zinc tal como ZnO o ZnSO₄·7H₂O. Si es necesario, la solución de tratamiento anticorrosión puede incluir, además, un aditivo orgánico.

Según una realización de la presente invención, para controlar el espesor de la parte que contiene oxígeno en la superficie de la lámina de cobre dentro de un intervalo apropiado, el contenido de oxígeno disuelto de la solución de tratamiento anticorrosión se mantiene a un nivel determinado. Para ello, se dispone un soplador 70 en el baño de tratamiento anticorrosión. El flujo del soplador 70 se ajusta para controlar el contenido de oxígeno disuelto de la solución de tratamiento anticorrosión 60. Como se describe a continuación, el contenido de oxígeno disuelto se mantiene dentro de un intervalo de 3 ppm a 12 ppm.

Según la presente invención, el tratamiento anticorrosión puede realizarse por simple inmersión o electrodeposición, más preferiblemente por electrodeposición.

Una superficie (por ejemplo, la superficie S 111a) de la película de cobre 111 que entra en contacto con el rodillo guía durante el tratamiento anticorrosión se recubre con una cantidad relativamente pequeña de solución de tratamiento anticorrosión 60 en comparación con la superficie opuesta (por ejemplo, la superficie M 111b) expuesta a la solución anticorrosión 60. Por consiguiente, la diferencia entre las cantidades de electrodeposición en la superficie S 111a y la superficie M 111b de la película de cobre 111 puede provocar el plegado y/o enrollado (arrugas) de la lámina de cobre electrolítico 110. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, el tiempo de contacto de la película de cobre y el rodillo guía puede reducirse al mínimo. Por ejemplo, es deseable utilizar un procedimiento tal como un tratamiento anticorrosión horizontal.

A continuación, se describirá en detalle una realización preferible de la presente invención.

<Fabricación de láminas de cobre electrolítico>

Se formó una película de cobre sobre un tambor catódico rotatorio utilizando un aparato como el ilustrado en la FIG. 3 y permitiendo que una corriente eléctrica fluyera entre el tambor catódico rotatorio y la placa de ánodo dispuestos a una distancia el uno del otro en un electrolito contenido en un baño electrolítico.

El electrolito estaba compuesto por 75 g/l de iones de cobre y 100 g/l de ácido sulfúrico. Las películas de cobre se produjeron en diferentes condiciones con respecto a las concentraciones de iones de Fe y TIC del electrolito. El electrolito se mantuvo a aproximadamente 55 °C, la densidad de corriente fue de 60 A/dm² y el flujo del electrolito fue de 42 m³/hora.

La solución anticorrosión se preparó de la siguiente manera. Primero, se dispersó polvo de CrO₃ en una solución acuosa hasta que la concentración de iones de Cr alcanzó 2,2 g/l. En este momento, el pH de la solución anticorrosión se mantuvo a 1,8-2,2. Se añadió ácido cítrico en una cantidad de 0,2-0,4 g/l. El pH de la solución anticorrosión así obtenida se ajustó con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio. Las láminas de cobre resultantes se sumergieron en las soluciones anticorrosión de diferentes contenidos de oxígeno disuelto a temperatura ambiente (30 °C) durante 10 segundos. Las soluciones anticorrosión de diferentes contenidos de oxígeno disuelto se prepararon inyectando diferentes cantidades de aire a la solución por medio de un soplador. El contenido de oxígeno disuelto en la solución de tratamiento anticorrosión se midió con un medidor de oxígeno disuelto de TOADKK Corp., Japón. Posteriormente, se formaron capas de revestimiento anticorrosión en ambas superficies de cada película de cobre secando la solución de óxido crómico recubierta. Se produjeron láminas de cobre electrolítico con un espesor de 4 µm. Las condiciones de formación de la película y las condiciones del tratamiento anticorrosión aplicadas a las láminas de cobre se muestran en la siguiente Tabla 1.

[Tabla 1]

	TIC (g/l)	iones de Fe (g/l)	Contenido de oxígeno disuelto (ppm)
Ej. 1	0,02	0,12	3,2
Ej. 2	0,02	0,12	11,7
Ej. 3	0,04	0,12	7,5
Ej. 4	0,02	0,29	7,5
Ej. Comp. 1	0,02	0,12	2,7
Ej. Comp. 2	0,02	0,12	12,5
Ej. Comp. 3	0,06	0,12	7,5
Ej. Comp. 4	0,02	0,34	7,5

Posteriormente, se midieron las propiedades de las láminas de cobre electrolítico resultantes. Los procedimientos de medición fueron los siguientes.

Resistencia a la rotura

Se tomó una muestra de la lámina de cobre electrolítico por ambos extremos de la misma y luego se estiró con una UTM (máquina de ensayo universal). Se midió la resistencia a la rotura. La anchura de la muestra era de 12,7 mm, la distancia entre las mordazas era de 50 mm y la velocidad de medición era de 50 mm/min.

Espesor (OT) de la parte que contiene oxígeno en la segunda superficie (una superficie expuesta cerca de la superficie M)

El perfil de profundidad de la concentración de oxígeno de la segunda superficie (una superficie expuesta cerca de la superficie M) de la lámina de cobre electrolítico resultante se analizó en las siguientes condiciones por medio por medio de un aparato de análisis AES, modelo PHI 700, proporcionado por ULVAC-PHI Inc.

Analizador de energía de electrones: CMA (analizador de espejo cilíndrico)

Energía del haz de electrones: 5 keV

Corriente objetivo: 10 nA

Energía iónica, velocidad de pulverización catódica: 2 kV Ar, 60 Å/min (conversión de SiO₂)

Tamaño del punto del haz de iones: 2×2 mm²

Espesor de la parte que contiene oxígeno: la profundidad a la que se midió la concentración de oxígeno mediante AES se obtuvo a partir del tiempo de grabado por pulverización catódica de acuerdo con la siguiente fórmula (procedimiento de conversión de SiO₂).

Profundidad de conversión de SiO₂ = tiempo de grabado por pulverización catódica (min) × velocidad de

pulverización catódica (60 Å/min)

[Fórmula matemática 1]

La profundidad de conversión del punto en el que la concentración de oxígeno medida era del 10 % en átomos se consideró como el espesor (OT) de la parte que contiene oxígeno.

Diferencia (OTD) entre los espesores de las partes que contienen oxígeno en la primera y segunda superficies

El OT en la primera superficie se midió con el mismo procedimiento que el descrito anteriormente, y se calculó la diferencia entre los OT en la primera y segunda superficies.

Ocurrencia o no de plegado

Se observó a simple vista si se producía o no un plegado de la lámina de cobre electrolítico durante un proceso de rollo a rollo para fabricar una batería secundaria.

<Fabricación del ánodo>

Se prepararon colectores de corriente de 10 cm de anchura con las láminas de cobre electrolítico mencionadas anteriormente producidas en los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos Comparativos 1-4. El material activo de ánodo que se recubre sobre los colectores de corriente se fabricó mezclando carbono y SiO_2 con una relación de peso de 9:1. Se mezclaron 100 partes en peso del material activo de ánodo con 2 partes en peso de SBR (caucho de estireno butadieno) y 2 partes en peso de CMC (carboximetilcelulosa), y se produjo una suspensión utilizando agua destilada como disolvente. La suspensión se aplicó sobre los colectores de corriente con un espesor de 60 μm mediante una rasqueta, se secó a 120 °C y se prensó con una presión de 1 tonelada/ cm^2 para producir los ánodos.

<Fabricación de batería secundaria de Li>

Se disolvió 1 M de LiPF_6 , un soluto, en un disolvente orgánico no acuoso que contenía una mezcla de carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) cuya relación de peso es de 1:2 para preparar una solución electrolítica básica y, a continuación, se mezcló el 99,5 % en peso de la solución electrolítica básica con el 0,5 % en peso de anhídrido succínico para producir el electrolito no acuoso.

Se mezcló óxido de litio y manganeso ($\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_{1,85}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$) con óxido de litio y manganeso (o-LiMnO_2) de estructura cristalina ortorrómbica en una relación de peso de 90:10 para producir un material activo de cátodo. El material activo de cátodo, negro de humo y PVDF [fluoruro de polivinilideno], que es un aglutinante, se mezclaron en una relación de peso de 85:10:5 y se mezclaron, además, con un disolvente orgánico, NMP (N-metil-2-pirrolidona), para preparar una suspensión. Ambas superficies de una lámina de aluminio con un espesor de 20 μm se recubrieron con la suspensión y se secaron para producir un cátodo.

Se produjo una celda de batería secundaria de Li con el cátodo, el ánodo y el electrolito y, a continuación, se evaluaron las propiedades de la batería secundaria. La capacidad de la batería producida con el ánodo, el electrolito y el cátodo se midió utilizando un voltaje de operación de carga de 4,3 V y un voltaje de operación de descarga de 3,4 V. Para evaluar la vida útil a alta temperatura, se realizó una prueba de carga y descarga de 500 ciclos con una tasa de carga/descarga de 0,2 C a una temperatura alta de 50 °C y se calculó la tasa de retención de la capacidad de descarga. En este caso, la tasa de retención de la capacidad de descarga fue la media aritmética de los valores obtenidos al probar 5 muestras.

Las propiedades de las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1-4 y Ejemplos Comparativos 1-4 se muestran en la siguiente Tabla 2. Además, también se muestran las tasas de retención de la capacidad de descarga de las celdas de baterías secundarias de Li que incluyen las láminas de cobre electrolítico correspondientes como colectores de corriente de las mismas.

[Tabla 2]

	OT segunda superficie (nm)	OTD (nm)	Resistencia a la rotura (kgf/mm^2)	Tasa de retención de la capacidad de descarga (%)	Plegado o no
Ej. 1	1,6	5,7	45,2	92	Bueno
Ej. 2	7,8	1,4	45,7	90	Bueno
Ej. 3	4,4	2,5	25,3	91	Bueno
Ej. 4	4,7	2,8	56,2	93	Bueno
Ej. Comp. 1	1,3	6,5	45,2	83	Plegado
Ej. Comp. 2	8,1	6,1	45,7	87	Plegado

(continuación)

Ej. Comp. 3	4,5	5,9	24,1	76	Plegado
Ej. Comp. 4	4,7	5,9	58,3	72	Plegado

Con referencia a las Tablas 1 y 2, la comparación del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1, donde las condiciones son las mismas, excepto por el distinto contenido de oxígeno disuelto, muestra que el OT del Ejemplo 1 es superior al del Ejemplo Comparativo 1. Esto significa que la lámina de cobre electrolítico del Ejemplo 1 puede proporcionar más sitios activos de oxígeno en la superficie que la del Ejemplo Comparativo 1. Además, el Ejemplo 1 mostró una tasa de retención de la capacidad de descarga no inferior al 90 % mientras que la del Ejemplo Comparativo 1 fue inferior al 90 %. Esta baja tasa de retención de la capacidad de descarga del Ejemplo Comparativo 1 se debió al hecho de que el material activo no podía adherirse a la superficie de la lámina de cobre con suficiente fuerza y, por lo tanto, la eficiencia de carga disminuyó rápidamente durante la prueba de carga y descarga. La comparación del Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 2, en los que se aplicó una condición de mayor contenido de oxígeno disuelto, muestra que el OT del Ejemplo 2 de contenido de oxígeno disuelto relativamente bajo (11,7 ppm) es inferior al del Ejemplo Comparativo 1 de contenido de oxígeno disuelto relativamente alto (12,5 ppm). Además, se muestra que la batería producida con el colector de corriente del Ejemplo 2 tiene una mayor tasa de retención de la capacidad de descarga que la batería producida con el colector de corriente del Ejemplo Comparativo 2. Por lo tanto, se observa que el nivel excesivo de OT aumenta la resistencia superficial de la lámina de cobre, lo que a su vez disminuye la tasa de retención de la capacidad de descarga.

La FIG. 4 es un gráfico que muestra un perfil de concentración de cada componente obtenido midiendo la segunda superficie de la lámina de cobre electrolítico del Ejemplo 1 con un dispositivo AES, y la FIG. 5 es un gráfico que muestra los perfiles de concentración de oxígeno obtenidos midiendo las segundas superficies de las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1.

Con referencia a la FIG. 5, se observa que la concentración de oxígeno del Ejemplo Comparativo 1 disminuye rápidamente desde la superficie y llega a ser inferior al 10 % en átomos a la profundidad de conversión de aproximadamente 1,3 nm. Por otra parte, las concentraciones de oxígeno de los Ejemplos 1 y 2 tienden a aumentar ligeramente y luego a disminuir entre la superficie y el OT, y la pendiente de disminución de la concentración de oxígeno en la sección de disminución tiende a ser gradual. Como se ha explicado anteriormente con respecto a los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, en la presente invención, el intervalo de OT es preferiblemente de 1,5 a 8,0 nm.

Volviendo a las Tablas 1 y 2, los datos de propiedades del Ejemplo 3 y del Ejemplo Comparativo 3, en los que se aplicó la misma condición de contenido de oxígeno disuelto, muestran que el contenido de TIC ligeramente mayor del Ejemplo Comparativo 3 hizo que la resistencia a la rotura fuera inferior a 25 kgf/mm². Además, puesto que dicha resistencia insuficiente de la propia lámina de cobre provoca una desconexión cuando se aplica un material activo mezclado con Si, se produjo una fuerte caída de la eficiencia de carga en el Ejemplo Comparativo 3 cuando se realizó la prueba de carga y descarga.

El Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo 4, a los que se aplicaron diferentes condiciones de concentración de Fe, muestran que la concentración de iones de Fe inferior a 0,3 g/l aplicada en el Ejemplo Comparativo 4 conduce a una resistencia a la rotura superior a 57 kgf/mm², lo que a su vez disminuye notablemente la propiedad de estiramiento de la lámina de cobre. Por lo tanto, cuando se lleva a cabo la evaluación de carga y descarga, la lámina de cobre no puede soportar su expansión de volumen y puede provocar una desconexión del electrodo, de modo que la eficiencia de carga disminuye rápidamente.

Los Ejemplos 1 a 4 muestran una OTD relativamente baja mientras que los Ejemplos Comparativos 1 a 4 muestran una OTD alta, no inferior a 5,9 nm. Como resultado, se observó el plegado en todos los Ejemplos Comparativos. Una OTD tan alta puede resultar en el alabeo de una placa de electrodo producida al recubrir y secar un material de ánodo sobre ambas superficies de la lámina de cobre, al hacer que la adhesión de la lámina de cobre al material activo en ambas superficies de la misma sea diferente, y puede ser una causa principal del plegado de la lámina de cobre durante un proceso de rollo a rollo para producir una batería secundaria de Li.

REIVINDICACIONES

1. Lámina de cobre electrolítico (110) que tiene una primera superficie (110a) y una segunda superficie (110b) opuesta a la primera superficie (110a), comprendiendo la lámina de cobre electrolítico (110):

una primera capa protectora (112) que forma la primera superficie (110a);
 una segunda capa protectora (113) que forma la segunda superficie (110b); y
 una película de cobre (111) entre la primera y segunda capas protectoras (112, 113), en donde la película de cobre (111) está formada de tal manera que se proporciona una superficie brillante (111a) y una superficie mate (111b), en donde la superficie brillante (111a) está en contacto con la primera capa protectora (112) y la superficie mate (111b) está en contacto con la segunda capa protectora (113),
 en donde
 cada una de la primera y segunda capas protectoras (112, 113) comprende un cromato,
 la diferencia entre el espesor de una primera parte que contiene oxígeno en la primera superficie (110a) y el espesor de una segunda parte que contiene oxígeno en la segunda superficie (110b) no es superior a 5,8 nm,
caracterizada por que
 el espesor de la segunda parte que contiene oxígeno no es inferior a 1,5 nm y es inferior a 8,0 nm,
 la primera parte que contiene oxígeno es una porción de la primera capa protectora (112), que muestra una concentración de componente de oxígeno no inferior al 10 % en átomos,
 la segunda parte que contiene oxígeno es una porción de la segunda capa protectora (113), que muestra una concentración de componente de oxígeno no inferior al 10 % en átomos,
 el espesor de la primera parte que contiene oxígeno en la primera superficie (110a) es un espesor de conversión de SiO₂ de la porción de la primera capa protectora (112),
 el espesor de la segunda parte que contiene oxígeno en la segunda superficie (110b) es un espesor de conversión de SiO₂ de la porción de la segunda capa protectora (113), y
 los espesores de conversión de SiO₂ de las porciones de la primera y segunda capas protectoras (112, 113) se obtienen cuando las concentraciones de componente de oxígeno se miden desde la primera y segunda superficies (110a, 110b), respectivamente, por medio de un aparato de análisis AES, modelo PHI 700, proporcionado por ULVAC-PHI Inc., de la siguiente manera:

- analizador de energía de electrones: CMA (analizador de espejo cilíndrico)
- energía del haz de electrones: 5 keV
- corriente objetivo: 10 nA
- energía iónica, velocidad de pulverización catódica: 2 kV Ar, 60 Å/min (conversión de SiO₂)
- tamaño del punto del haz de iones: 2×2 mm²
- espesor de la parte que contiene oxígeno: la profundidad a la que se mide la concentración de oxígeno mediante AES se obtiene a partir del tiempo de grabado por pulverización catódica de acuerdo con la siguiente fórmula (procedimiento de conversión de SiO₂)

[Fórmula]

Profundidad de conversión de SiO₂ = tiempo de grabado por pulverización catódica (min) × velocidad de pulverización (60 Å/min)

en donde la profundidad de conversión de SiO₂ de un punto en el que la concentración de oxígeno medida es del 10 % en átomos se considera como el espesor de la parte que contiene oxígeno.

2. Lámina de cobre electrolítico (110) según la reivindicación 1, en donde la concentración del componente de oxígeno medida desde la segunda superficie (110b) aumenta y luego disminuye a medida que la profundidad desde la segunda superficie (110b) se hace más profunda.

3. Lámina de cobre electrolítico (110) según la reivindicación 1, en donde, tras un tratamiento térmico a 110 °C durante 10 minutos, la lámina de cobre electrolítico (110) tiene una resistencia a la rotura de 25 a 57 kgf/mm², midiéndose la resistencia a la rotura por medio de una UTM (máquina de ensayo universal) de la siguiente manera:
 se toma una muestra de la lámina de cobre electrolítico (110) por ambos extremos de la misma y luego se estira con la UTM para medir la resistencia a la rotura, en donde la anchura de la muestra es de 12,7 mm, la distancia entre las mordazas es de 50 mm y la velocidad de medición es de 50 mm/min.

4. Procedimiento de fabricación de una lámina de cobre electrolítico (110), comprendiendo el procedimiento:

electrodepositar una película de cobre (111) sobre un tambor catódico rotatorio (40) aplicando una corriente eléctrica entre una placa de ánodo (30) y el tambor catódico rotatorio (40) que están dispuestos a una distancia el uno del otro en un electrolito (20) contenido en un baño electrolítico (10);
 enrollar la película de cobre (111); y
 realizar un tratamiento anticorrosión sumergiendo la película de cobre (111) en una solución de tratamiento anticorrosión (60) que comprende un cromato,

en donde se inyecta aire en la solución de tratamiento anticorrosión (60) cuando se realiza el tratamiento anticorrosión,

en donde

la concentración de TIC del electrolito (20) se controla para que no sea superior a 0,05 g/l, y

la concentración de Fe del electrolito (20) se controla para que no sea superior a 0,3 g/l,

caracterizado por que el contenido de oxígeno disuelto de la solución de tratamiento anticorrosión (60) se mantiene entre 3 y 12 ppm durante el tratamiento anticorrosión.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde la inyección de aire se realiza por medio de un soplador (70).

6. Ánodo (100) para una batería secundaria de Li, comprendiendo el ánodo (100):

un colector de corriente que incluye una lámina de cobre electrolítico (110) según la reivindicación 1; y
capas de material activo de ánodo (120) sobre la primera y segunda superficies (110a, 110b).

FIG. 1

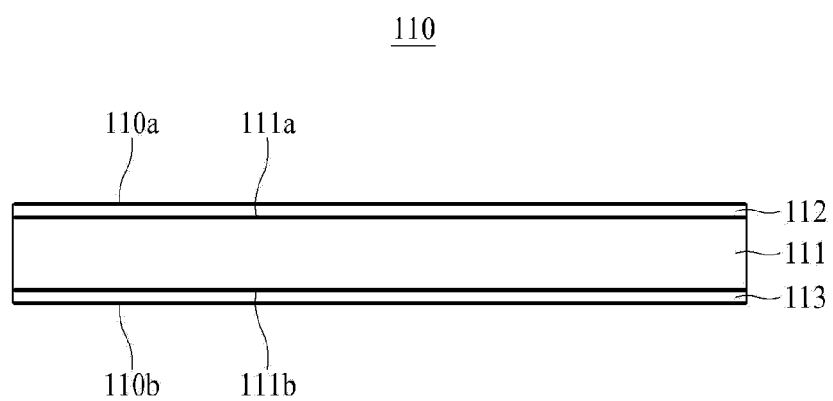


FIG. 2

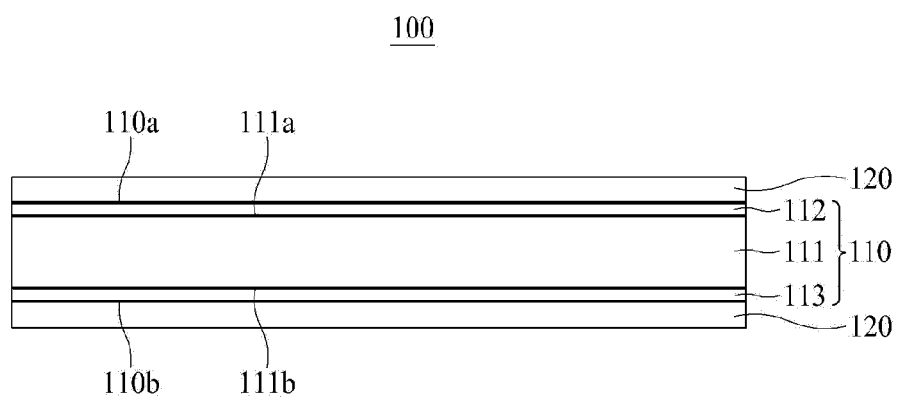


FIG. 3

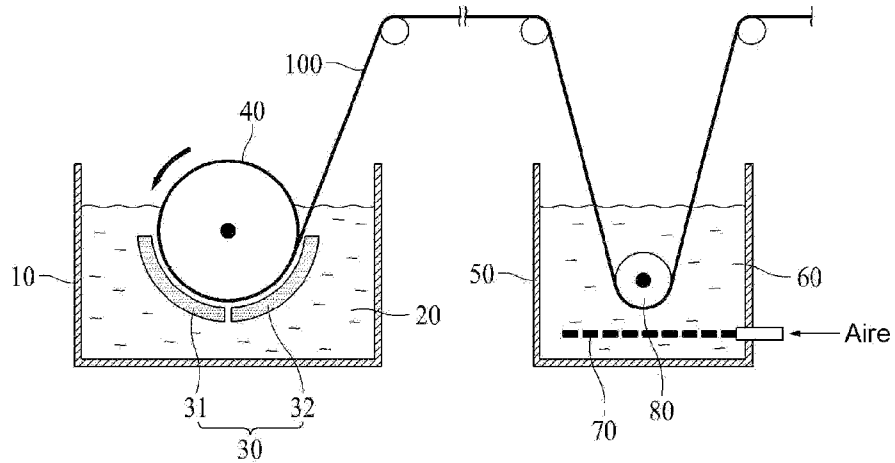


FIG. 4

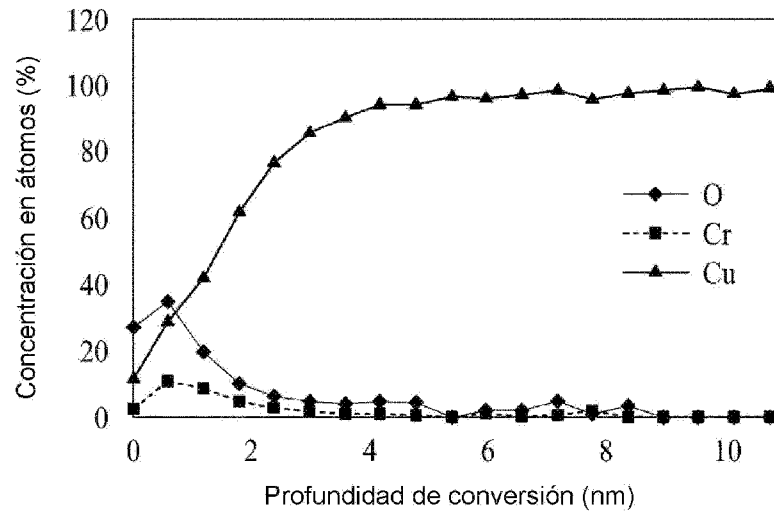


FIG. 5

