

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 279**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13	(2010.01) H01M 4/38	(2006.01)
H01M 4/134	(2010.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/131	(2010.01)	
H01M 4/139	(2010.01)	
H01M 4/04	(2006.01)	
H01M 10/0525	(2010.01)	
H01M 4/133	(2010.01)	
H01M 4/1393	(2010.01)	
H01M 4/1395	(2010.01)	
H01M 4/36	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2019** **PCT/KR2019/003144**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2019** **WO19198938**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2019** **E 19784734 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024** **EP 3754756**

54 Título: **Electrodo negativo para batería secundaria de litio, método de producción del mismo y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

11.04.2018 KR 20180042226

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHAE, OH BYONG;
WOO, SANG WOOK y
KIM, JE YOUNG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 983 279 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrodo negativo para batería secundaria de litio, método de producción del mismo y batería secundaria de litio que incluye el mismo

[Campo técnico]

Referencia cruzada a solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica prioridad sobre y el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0042226 presentada en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual el 11 de abril de 2018.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de producción de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio. Específicamente, la presente invención se refiere a un método de producción de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que garantiza la reversibilidad inicial de un electrodo negativo y aumenta la capacidad de impregnación de una disolución de electrolito para mejorar el rendimiento electroquímico de una batería secundaria de litio.

[Técnica anterior]

A medida que aumentan el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, hay un rápido aumento en la demanda de baterías secundarias como fuente de energía. Entre tales baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente las baterías secundarias de litio, que presentan una alta densidad de energía y potencial de funcionamiento, una vida útil de ciclos larga y una baja tasa de autodescarga.

Mientras tanto, se usa un óxido metálico tal como LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 o LiCrO_2 como material activo de electrodo positivo que forma un electrodo positivo de la batería secundaria de litio, y se usa metal de litio, un material a base de carbono tal como grafito, carbón activado o similares, un material tal como óxido de silicio (SiO_x) o similar como material activo de electrodo negativo que forma un electrodo negativo. Entre los materiales activos de electrodo negativo mencionados anteriormente, el metal de litio se usó principalmente al principio, pero a medida que avanzan los ciclos de carga y descarga, los átomos de litio crecen sobre la superficie del metal de litio, dando como resultado daños en el separador y en la batería, y por tanto, recientemente se han usado principalmente materiales a base de carbono. Sin embargo, en el caso de los materiales a base de carbono, dado que la capacidad teórica es sólo de aproximadamente 400 mAh/g, existe la desventaja de una capacidad pequeña. Por tanto, se han realizado diversos estudios para sustituir el material a base de carbono por un material a base de silicio (Si) que tiene una alta capacidad teórica (4.200 mAh/g) como material activo de electrodo negativo.

La batería secundaria de litio se carga y se descarga mientras los iones de litio de un material activo de electrodo positivo de un electrodo positivo se intercalan en/se desintercalan de un material activo de electrodo negativo de un electrodo negativo.

Teóricamente, las reacciones de intercalación y desintercalación de litio hacia y desde el material activo de electrodo negativo son completamente reversibles, pero en realidad se consume más litio que la capacidad teórica del material activo de electrodo negativo, y sólo una parte del litio se recupera durante la descarga. Por tanto, después del segundo ciclo, se intercalan una cantidad menor de iones de litio durante la carga, pero casi todos los iones de litio intercalados se desintercalan durante la descarga. La diferencia en la capacidad mostrada en las primeras reacciones de carga y descarga se denomina pérdida de capacidad irreversible. Dado que las baterías secundarias de litio comercializadas se fabrican en un estado en el que los iones de litio se suministran desde el electrodo positivo y el litio no está presente en el electrodo negativo, es importante minimizar la pérdida de capacidad irreversible en la carga y descarga iniciales.

Se sabe que esta pérdida de capacidad irreversible inicial está provocada principalmente por una reacción de descomposición de electrolito sobre la superficie del material activo de electrodo negativo, y se forma una interfase electrolito-sólido (SEI) sobre la superficie del material activo de electrodo negativo mediante una reacción electroquímica debido a la descomposición del electrolito. La formación de la SEI tiene el problema de provocar una pérdida de capacidad irreversible porque para ello se consumen muchos iones de litio, pero la SEI formada al comienzo de la carga impide la reacción de los iones de litio con el electrodo negativo u otros materiales durante la carga y descarga, y sirve como túnel de iones por donde sólo pasan los iones de litio, frenando así adicionalmente la reacción de descomposición de un electrolito y contribuyendo a la mejora de las características del ciclo de las baterías secundarias de litio.

Por tanto, existe la necesidad de un método para mejorar la pérdida de capacidad irreversible inicial provocada por la formación de la SEI y similares. Uno de los métodos consiste en realizar una litación previa antes de fabricar la batería secundaria de litio de modo que las reacciones secundarias que se producen durante la primera carga se

experimenten de antemano. Tal como se describió anteriormente, en el caso en el que se realice litiación previa, cuando la carga y la descarga se realizan en una batería secundaria fabricada realmente, existe la ventaja de que puede reducirse la pérdida de capacidad irreversible inicial porque el primer ciclo transcurre en un estado en que se reduce la pérdida de capacidad irreversible.

Los ejemplos del método de litiación previa convencional incluyen un método de deposición de litio sobre el electrodo negativo y un método para poner en contacto directamente el litio con el electrodo negativo. Sin embargo, existen las desventajas de que resulta caro fijar el aparato para la deposición para depositar litio sobre un electrodo negativo, y la trabajabilidad es deficiente debido al consumo de tiempo en la producción en masa. Además, el método de poner en contacto directamente el electrodo negativo con litio requiere un procedimiento de inmersión del electrodo negativo en una disolución de electrolito para humedecer antes de poner en contacto el litio, y por tanto lleva tiempo y el electrodo sumergido en la disolución de electrolito tiene un problema en adhesión.

Por consiguiente, existe una demanda de desarrollo de un nuevo electrodo negativo para una batería secundaria de litio capaz de lograr una litiación previa más efectiva.

[Técnica relacionada]

[Documentos de patente]

Documento JP2007-157704 A

Puede encontrarse técnica anterior relevante en los documentos JP2013020974 A y US2007/218365A1.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Un objeto de la presente invención se refiere a proporcionar un método de producción de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que garantice la reversibilidad inicial del electrodo negativo y aumente la capacidad de impregnación de una disolución de electrolito para mejorar el rendimiento electroquímico de una batería secundaria de litio.

[Solución técnica]

La presente invención proporciona un método de producción de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.

En este caso, el patrón de metal de litio puede ser un patrón de líneas y espacios, y el patrón de líneas y espacios puede tener una razón de altura : anchura : intervalo de patrón de 0,01 a 0,1: 1 a 5: 2 a 8.

El prensado puede realizarse mediante prensado con rodillo a una presión lineal de 1 kN/cm a 10 kN/cm.

El litio en la capa de metal de litio se ioniza a través de litiación previa y se difunde hacia la capa de material activo de electrodo negativo, y en el electrodo negativo sometido a litiación previa, el metal de litio se ioniza a través de litiación previa y se difunde hacia la capa de material activo de electrodo negativo, por lo que se forma una porción cóncava en forma de línea en un lugar donde estaba el patrón de metal de litio.

Además, la disolución de litiación previa contiene una sal de litio ionizable y un disolvente orgánico.

Además, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

[Efectos ventajosos]

En el electrodo negativo de la presente invención, dado que los iones de metal de litio se difunden hacia una capa de material activo de electrodo negativo mediante litiación previa y la capa de material activo de electrodo negativo incluye una pluralidad de porciones cóncavas en forma de línea, puede garantizarse la reversibilidad inicial del electrodo negativo, y puede potenciarse la capacidad de impregnación de una disolución de electrolito para mejorar el rendimiento electroquímico de una batería secundaria de litio.

[Descripción de los dibujos]

La figura 1 es una vista esquemática que muestra un procedimiento de producción del electrodo negativo sometido a litiación previa para una batería secundaria de litio de la presente invención.

La figura 2 es una vista simplificada que muestra que se forma un patrón de metal de litio sobre una película de liberación de polímero.

[Modos de la invención]

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

La terminología usada en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones no debe interpretarse como limitada a significados convencionales o literales, y debe interpretarse que tiene significados y conceptos correspondientes a la idea técnica de la presente invención basándose en el principio en el que el inventor puede definir de manera adecuada el concepto de un término para explicar su propia invención mediante el método más preferible.

Electrodo negativo

El electrodo negativo de la presente invención es un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que incluye: un colector de corriente de electrodo negativo; y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo, en el que los iones de metal de litio se difunden hacia la capa de material activo de electrodo negativo, y la capa de material activo de electrodo negativo hacia la que se difunden los iones de metal de litio incluye una pluralidad de porciones cóncavas en forma de línea.

En el electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la presente invención, se forma una capa 120 de material activo de electrodo negativo hacia la que se difunden iones de metal de litio sobre un colector 100 de corriente de electrodo negativo, y la capa 120 de material activo de electrodo negativo incluye una pluralidad de porciones 220 cóncavas en forma de línea (valles de electrodo) (véase la figura 1).

La porción cóncava en forma de línea puede tener una razón de profundidad : anchura : intervalo de 0,008 a 0,08 : 1,5 a 5,5 : 1,5 a 7,5, y por ejemplo, puede tener una profundidad de 8 μm a 80 μm y una anchura de 1,5 mm a 5,5 mm, y puede formarse en un intervalo de 1,5 mm a 7,5 mm.

La profundidad, anchura e intervalo de las porciones cóncavas no están necesariamente dentro del intervalo descrito anteriormente, pero cuando están dentro del intervalo descrito anteriormente, puede mantenerse la capacidad de impregnación adecuada de una disolución de electrolito.

Aunque la profundidad, la anchura y el intervalo de las porciones cóncavas se ven afectados respectivamente por la altura, la anchura y el intervalo del patrón de metal litio usado para producir el electrodo negativo, existe una alta probabilidad de que las porciones cóncavas no se formen con la altura, la anchura y el intervalo del patrón de metal litio. Por ejemplo, cuando se prensa el patrón de metal de litio, el metal de litio puede volverse blando y, por tanto, el patrón puede extenderse para tener una anchura que es más ancha que la anchura original; por tanto, la anchura de la porción cóncava formada puede ser más ancha que la anchura original del patrón y la profundidad de la porción cóncava puede ser más pequeña que la altura original del patrón.

El material activo de electrodo negativo incluido en la capa de material activo de electrodo negativo puede ser un material a base de carbono; uno o más seleccionados del grupo que consiste en Si, Sn, Al, Sb, Zn, y óxidos de los mismos; y óxidos metálicos seleccionados del grupo que consiste en Co_xO_y ($1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 4$), Ni_xO_y ($1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 4$), Fe_xO_y ($1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 4$), TiO_2 , MoO_2 , V_2O_5 y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Específicamente, el material activo de electrodo negativo como material activo de electrodo negativo a base de silicio incluye silicio (Si), una aleación a base de silicio, óxido de silicio (SiO_x , $0 < x \leq 2$) o similares.

Adicionalmente, la capa de material activo de electrodo negativo puede incluir además un material activo de electrodo negativo a base de carbono tal como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizada y carbono amorfo, además del material activo de electrodo negativo a base de silicio. En este caso, la capa de material activo de electrodo negativo puede incluir un material activo de electrodo negativo a base de carbono y un material activo de electrodo negativo a base de silicio y en una razón en peso de 99:1 a 50:50, y preferiblemente de 95:5 a 80:20.

Cuando el material activo de electrodo negativo a base de silicio está contenido en el intervalo por debajo del intervalo descrito anteriormente, es difícil aumentar la densidad de energía de la batería y, por tanto, es difícil lograr una alta capacidad de la batería. Cuando la cantidad de material activo de electrodo negativo a base de silicio supera el intervalo descrito anteriormente, puede aumentarse el grado de expansión de volumen del electrodo negativo.

Método de producción de electrodo negativo

Un método de producción de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye las etapas siguientes (véase la figura 1):

aplicar una capa 110 de material activo de electrodo negativo sobre un colector 100 de corriente de electrodo negativo;

5 formar un patrón 210 de metal de litio sobre una película 200 de liberación de polímero;

disponer el patrón 210 de metal de litio sobre la capa 110 de material activo de electrodo negativo de modo que el patrón 210 de metal de litio formado sobre la película 200 de liberación de polímero esté en contacto con la capa 110 de material activo de electrodo negativo;

10 prensar un elemento resultante (S1);

retirar la película 200 de liberación de polímero del elemento resultante para producir un electrodo 310 negativo cargado con el patrón 210 de metal de litio; y

15 preparar un electrodo 320 negativo sometido a litación previa impregnando el electrodo 310 negativo cargado con el patrón de metal de litio con una disolución de litación previa (S2).

La capa 110 de material activo de electrodo negativo antes de cargar el patrón de metal de litio puede formarse disolviendo o dispersando el primer material activo de electrodo negativo, un material conductor y/o un aglutinante en un disolvente para preparar un material compuesto de electrodo negativo, aplicando el material compuesto de electrodo negativo sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo, y secando y prensando el material compuesto de electrodo negativo, o puede formarse moldeando el material compuesto de electrodo negativo sobre un soporte independiente y laminando una película separada del soporte sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

El colector de corriente del electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, cobre o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, titanio, plata o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, el colector de corriente del electrodo negativo puede tener generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse finas irregularidades sobre la superficie del colector de corriente para potenciar la fuerza de unión del material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, una espuma, un material textil no tejido, etc.

El material activo de electrodo negativo puede estar contenido en una cantidad del 80 al 99 % en peso, y más particularmente, en una cantidad del 85 al 98 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. Cuando el contenido está en el intervalo descrito anteriormente, pueden presentarse excelentes características de capacidad.

El material conductor se usa para conferir conductividad a un electrodo y no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad electrónica sin provocar cambios químicos en la batería correspondiente. Los ejemplos específicos del mismo pueden incluir grafito tal como grafito natural o grafito artificial; materiales carbonosos tales como negro de humo, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico o fibra de carbono; polvos o fibras de metales tales como cobre, níquel, aluminio y plata; fibras cortas conductoras tales como óxido de zinc o titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; pueden usarse polímeros conductores tales como derivados de polifenileno y similares, y uno cualquiera o una mezcla de dos o más de los mismos. El material conductor puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo.

Además, el aglutinante sirve para potenciar la cohesión entre las partículas de material activo de electrodo negativo y la fuerza de unión entre el material activo de electrodo negativo y el colector de corriente. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos y similares y puede usarse uno cualquiera o una mezcla de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo.

Mientras tanto, el disolvente usado en la preparación del material compuesto de electrodo negativo puede ser un disolvente usado habitualmente en el campo relacionado. Por ejemplo, pueden usarse dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, agua o similares solos o en combinación. La cantidad del disolvente que va a usarse puede ajustarse adecuadamente teniendo en cuenta el grosor de aplicación de la suspensión, el rendimiento de producción, la viscosidad, etc.

Mientras tanto, un patrón 210 de metal de litio formado sobre la película 200 de liberación de polímero puede ser un

patrón de líneas y espacios, y el patrón de líneas y espacios puede tener una razón de altura T : anchura W : intervalo S de patrón de 0,01 a 0,1 : 1 a 5 : 2 a 8, y por ejemplo, puede tener una altura T de 10 μm a 100 μm y una anchura W de 1 mm a 5 mm, y puede formarse en un intervalo S de 2 mm a 8 mm (véanse las figuras 1 y 2).

El prensado puede realizarse mediante prensado con rodillo a una presión lineal de 1 kN/cm a 10 kN/cm, preferiblemente, a una presión lineal de 1 kN/cm a 7 kN/cm. Cuando la presión lineal es menor de 1 kN/cm, el metal de litio no puede prensarse de manera adecuada contra el electrodo negativo, de modo que las porciones cóncavas pueden no formarse bien. Cuando la presión lineal es mayor de 10 kN/cm, el electrodo negativo pueden prensarse demasiado fuerte, y por tanto el electrodo puede dañarse.

El litio del patrón 210 de metal de litio se ioniza a través de litiación previa y se difunde hacia la capa de material activo de electrodo negativo. En un procedimiento en el que el electrodo 310 negativo cargado con el metal de litio se somete a litiación previa, el metal de litio 210 se ioniza y se difunde hacia la capa de material activo de electrodo negativo, y la desaparición de metal de litio desde donde una vez estaba el patrón 210 de metal de litio deja una porción 220 cóncava en forma de línea.

La disolución de litiación previa es una disolución que contiene una sal de litio ionizable y un disolvente orgánico. El electrodo negativo puede someterse a litiación previa impregnándolo con la disolución de litiación previa antes de montar un conjunto de electrodos, o puede someterse a litiación previa mediante una disolución de electrolito (correspondiente a la disolución de litiación previa) inyectada después de montar una batería.

La litiación previa puede realizarse impregnando el electrodo negativo sobre el que se carga un metal de litio con una disolución de litiación previa a una temperatura en un intervalo de 10 $^{\circ}\text{C}$ a 200 $^{\circ}\text{C}$ durante de 2 horas a 48 horas, preferiblemente, a una temperatura en un intervalo de 20 $^{\circ}\text{C}$ a 70 $^{\circ}\text{C}$ durante de 13 horas a 36 horas.

Cuando la temperatura y el tiempo de litiación previa son de menos de 10 $^{\circ}\text{C}$ y menos de 2 horas respectivamente, es posible que la litiación previa no se logre de manera suficiente. Cuando la temperatura de litiación previa supera los 200 $^{\circ}\text{C}$, el metal de litio puede fundirse y es posible que no se mantenga su forma. Dado que la litiación previa se consigue suficientemente en 48 horas, no es necesario impregnar adicionalmente el electrodo negativo.

La sal de litio ionizable contiene Li^+ como catión, y puede seleccionarse un anión del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, CH_3SO_3^- , $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

El disolvente orgánico puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno y carbonato de fluoroetileno (FEC); un disolvente orgánico a base de carbonato lineal seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo; un disolvente orgánico a base de éster lineal seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo y propionato de butilo.

Batería secundaria de litio

A continuación, se describirá una batería secundaria de litio según la presente invención.

El electrodo negativo producido según la presente invención puede usarse de manera útil para la producción de baterías secundarias de litio.

Específicamente, la batería secundaria de litio según la presente invención incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo posicionado opuesto al electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo y un electrolito. En este caso, el electrodo negativo es un electrodo negativo sometido a litiación previa producido según la presente invención tal como se describió anteriormente.

Mientras tanto, la batería secundaria puede incluir además opcionalmente un receptáculo de batería que aloja un conjunto de electrodos de un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador y un elemento de sellado que sella el receptáculo de batería.

La batería secundaria de litio puede producirse según un método de producción convencional de baterías secundarias, excepto en que se usa el electrodo negativo según la presente invención.

En la batería secundaria, el electrodo positivo incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo.

El electrodo positivo puede producirse según un método de producción convencional de electrodos positivos conocido habitualmente en el campo relacionado. Por ejemplo, el electrodo positivo puede producirse disolviendo o dispersando los componentes que forman la capa de material activo de electrodo positivo, es decir, un material activo de electrodo positivo, un material conductor y/o un aglutinante en un disolvente para preparar un material compuesto de electrodo positivo, y aplicando el material compuesto de electrodo positivo sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo, y secando y prensando el material compuesto de electrodo positivo, o puede producirse moldeando el material compuesto de electrodo positivo sobre un soporte independiente y luego laminando una película separada del soporte sobre el colector de corriente de electrodo positivo.

El colector de corriente del electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado o aluminio o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, titanio, plata o similares. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse finas irregularidades sobre la superficie del colector de corriente para potenciar la fuerza de unión del material activo de electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, una espuma, un material textil no tejido, etc.

Los ejemplos del material activo de electrodo positivo pueden incluir, pero sin limitarse a, compuestos en capas tales como óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) y óxido de litio y níquel (LiNiO_2), o compuestos sustituidos con uno o más metales de transición; óxidos de litio y manganeso tales como compuestos de fórmula $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (donde y es de 0 a 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 y similares; óxido de litio y cobre (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio tales como LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y similares; óxidos de litio y níquel de tipo sitio Ni de fórmula $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (donde $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ o Ga , e $y =$ de 0,01 a 0,3); óxidos compuestos de litio y manganeso de fórmula $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (donde $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ o Ta , e $y =$ de 0,01 a 0,1), o fórmula $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (donde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ o Zn); LiMn_2O_4 en el que una porción de Li está sustituida con iones de metales alcalinotérreos; compuestos disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, etc.

Además, el aglutinante y el material conductor pueden ser los mismos que los descritos anteriormente para el electrodo negativo.

Mientras tanto, en la batería secundaria, el separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria para la migración de iones de litio. El separador puede usarse sin ninguna limitación particular siempre que se use habitualmente como separador en la batería secundaria. En particular, se prefiere un separador que tenga una baja resistencia al movimiento iónico de un electrolito y una excelente impregnación de un electrolito. Específicamente, pueden usarse películas poliméricas porosas tales como películas poliméricas porosas formadas de polímeros a base de poliolefina tales como homopolímeros de etileno, homopolímeros de propileno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metacrilato y similares o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido formado por un material textil no tejido poroso convencional, por ejemplo, fibra de vidrio con un alto punto de fusión, fibra de poli(tereftalato de etileno) o similares. Además, puede usarse un separador recubierto que contiene un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse opcionalmente como una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

Mientras tanto, los ejemplos del electrolito incluyen un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito inorgánico sólido, un electrolito inorgánico de tipo fundido y similares que pueden usarse en la producción de la batería secundaria, pero sin limitarse a ellos.

Específicamente, el electrolito puede incluir un disolvente orgánico y una sal de litio.

El disolvente orgánico puede usarse sin limitación siempre que pueda actuar como un medio que permita el movimiento de los iones implicados en las reacciones electroquímicas de una batería. Específicamente, el disolvente orgánico puede ser un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona y similares; un disolvente a base de éter tal como dibutil éter, tetrahidrofurano o similares; un disolvente a base de cetona tal como ciclohexanona; un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos tal como benceno, fluorobenceno y similares; un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y similares; un disolvente a base de alcohol tal como alcohol etílico, alcohol isopropílico y similares; nitrilos tales como Ra-CN (en los que Ra es un hidrocarburo C_2 a C_{20} lineal, ramificado o cíclico y puede incluir un anillo aromático de doble enlace o un enlace éter); amidas tales como dimetilformamida; dioxolanos tales como 1,3-dioxolano; o sulfolanos, etc. Entre ellos, se prefiere un disolvente a base de carbonato, y una mezcla de un carbonato cíclico que tiene una conductividad iónica alta y una constante dieléctrica alta, tal como carbonato de etileno o carbonato de propileno, que puede aumentar el rendimiento de carga y descarga de la batería, y es más preferido un compuesto lineal a base de carbonato con baja viscosidad (por ejemplo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etc.). En este caso, cuando el carbonato cíclico y el carbonato de tipo

cadena se mezclan en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a 9, el rendimiento del electrolito puede ser excelente.

La sal de litio puede usarse sin limitación particular siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar iones de litio usados en una batería secundaria de litio. Específicamente, la sal de litio puede ser LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, etc. La concentración de la sal de litio está preferiblemente dentro del intervalo de 0,1 M a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está dentro del intervalo descrito anteriormente, el electrolito tiene una conductividad y viscosidad adecuadas, de modo que puede mostrar un excelente rendimiento de electrolito y el ion de litio puede moverse de manera efectiva.

Además de los componentes de electrolito descritos anteriormente, pueden añadirse uno o más tipos de aditivos tales como un compuesto a base de carbonato de haloalquileo tal como carbonato de difluoroetileno y similares; o piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glilima, triamida hexafofórica, derivados de nitrobenzeno, azufre, colorantes de quinona-imina, oxazolidinonas N-sustituidas, imidazolidinas N,N-sustituidas, dialquil éteres de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio o similares al electrolito con el fin de mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir una reducción en la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería. En este caso, el aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del electrolito.

Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la presente invención y no pretenden limitar la presente invención.

Ejemplo 1.

Se preparó una suspensión de material activo de electrodo negativo añadiendo el 92 % en peso de un material activo de electrodo negativo (grafito: $\text{SiO}_2=7:3$), el 3 % en peso de un agente conductor (negro Denka), el 3,5 % en peso de un aglutinante (SBR) y el 1,5 % en peso de un espesante (CMC) a agua. Se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la suspensión de material activo de electrodo negativo preparada, y se secó y se prensó para formar una capa de material activo de electrodo negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo.

Se cortó una lámina de metal de litio que tenía un grosor de 40 μm a una anchura de 3 mm y se unió a intervalos de 5 mm sobre una película de PET liberable. La película de PET sobre la que se formó un patrón de metal de litio uniéndola una lámina de metal de litio se colocó sobre la capa de material activo de electrodo negativo de modo que el patrón de metal de litio se puso en contacto con la capa de material activo de electrodo negativo, y se prensó con una presión lineal de 5 kN/cm a través de una prensa de rodillos. Después de la compresión, la película de PET se desprendió, y se obtuvo un electrodo negativo cargado con un patrón de metal litio.

Se preparó una disolución de litación previa disolviendo LiPF_6 1 M en un disolvente en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) en una razón en volumen de 50:50, y el electrodo negativo cargado con la lámina de metal de litio preparada anteriormente se impregnó con esta disolución a una temperatura de 25 °C durante 24 horas. Durante la impregnación, el metal de litio se ionizó y se difundió hacia la capa de material activo de electrodo negativo. Después de 24 horas, todo el metal de litio se ionizó y se difundió hacia la capa de material activo de electrodo negativo del electrodo negativo, dejando un espacio vacío (porción cóncava) en forma de un valle en un lugar donde una vez había estado un metal de litio original. La profundidad de la porción cóncava generada fue de aproximadamente 30 μm y la anchura de la misma fue de aproximadamente 3,5 mm. El electrodo negativo que tiene los valles de electrodo así formados se extrajo de la disolución de litación previa, se lavó con DMC y se secó para preparar un electrodo negativo sometido a litación previa.

Ejemplo 2.

Se produjo un electrodo negativo sometido a litación previa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto en que la presión lineal de prensado con rodillo fue de 1 kN/cm. La porción cóncava generada en el electrodo negativo tenía una profundidad de aproximadamente 25 μm y una anchura de aproximadamente 3,3 mm.

Ejemplo comparativo 1.

Se produjo un electrodo negativo sometido a litación previa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto en que la lámina de metal de litio se colocó sobre una superficie frontal en lugar de unir la lámina de metal de litio en un patrón en forma de línea sobre la película de PET liberable. En el caso del electrodo negativo del ejemplo comparativo 1, dado que se usó la lámina de metal de litio que no se formó en un patrón en forma de línea en el procedimiento de producción, no se formaron porciones cóncavas en la capa de material activo de electrodo

negativo.

Ejemplo comparativo 2.

- 5 Se produjo un electrodo negativo sometido a litación previa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que no se realizó un procedimiento de prensado usando una prensa de rodillos. En el caso del electrodo negativo del ejemplo comparativo 2, dado que no se realizó un procedimiento de prensado en el procedimiento de producción, no se formaron porciones cóncavas en la capa de material activo de electrodo negativo.

10 Ejemplo comparativo 3.

- Se produjo un electrodo negativo sometido a litación previa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se cortó una lámina de metal de litio que tenía un grosor de 40 μm a una anchura de 3 mm y se unió directamente a intervalos de 5 mm sobre la capa de material activo de electrodo negativo sin usar una película de PET liberable, y no se realizó un procedimiento de prensado usando una prensa de rodillos. En el caso del electrodo negativo del ejemplo comparativo 3, dado que no se realizó un procedimiento de prensado en el procedimiento de producción, no se formaron porciones cóncavas en la capa de material activo de electrodo negativo.

20 Ejemplo experimental

- Después de interponer un separador de poliolefina entre el electrodo negativo sometido a litación previa producido en los ejemplos y ejemplos comparativos y usando LiCoO_2 como electrodo positivo, se inyectó una disolución de electrolito en la que se disolvió LiPF_6 1 M en un disolvente en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) a una razón en volumen de 50:50 para producir semiceldas de tipo botón.

- 25 Las baterías producidas usando el electrodo negativo sometido a litación previa de los ejemplos 1 a 2 y los ejemplos comparativos 1 a 3 se cargaron y se descargaron usando un dispositivo electroquímico de carga y descarga. En este caso, las baterías se cargaron hasta una tensión de 4,2 V a una densidad de corriente de una tasa de 0,1 $^\circ\text{C}$ durante la carga, y se descargaron a una tensión de 2,5 V a la misma densidad de corriente durante la descarga. Se calcularon la eficiencia inicial (%) y la tasa de retención de capacidad (%) tal como sigue después de 100 ciclos de carga y descarga, y los valores se muestran en la tabla 1 siguiente.

Eficiencia inicial (%) = (capacidad de descarga en el primer ciclo/capacidad de carga en el primer ciclo) x 100

35 [Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Eficiencia inicial (%)	87,3	85,4	75,3	73,8	76,7
Tasa de retención de capacidad (%)	88	87	77	75	77

- 40 Tal como puede observarse a partir de la tabla 1, la batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo producido en los ejemplos muestra efectos notablemente superiores sobre la batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo del ejemplo comparativo en lo que se refiere a la eficiencia inicial y la tasa de retención de capacidad.

- 45 Como resultado, puede observarse que la batería secundaria que incluye el electrodo negativo de la presente invención muestra efectos incluso más excelentes incluso cuando todas las baterías secundarias de los ejemplos y los ejemplos comparativos incluyen electrodos negativos sometidos a litación previa.

[Breve descripción de los números de referencia]

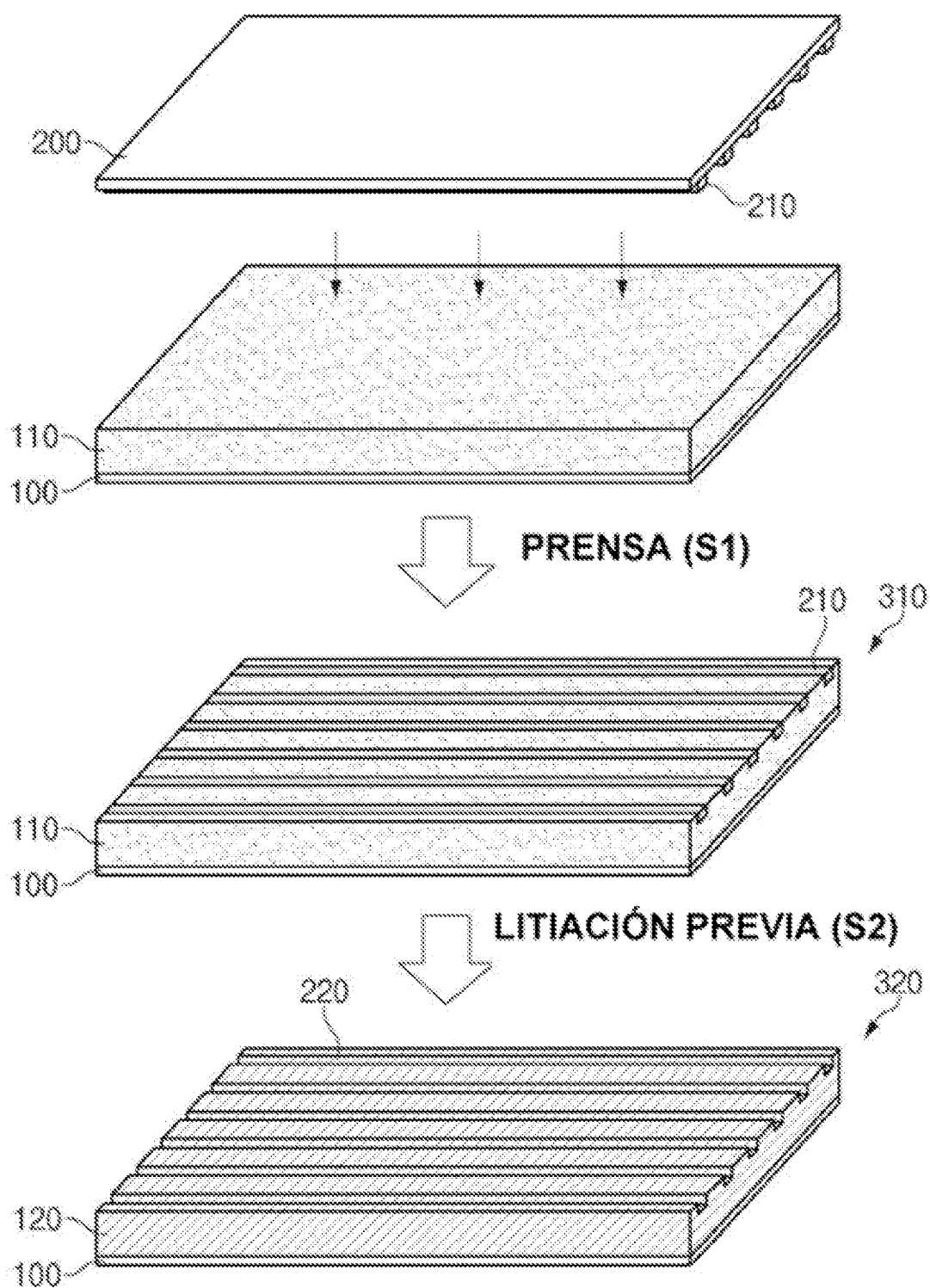
- 100: colector de corriente de electrodo negativo
- 50 110: capa de material activo de electrodo negativo
- 120: capa de material activo de electrodo negativo hacia la que se difunden iones de metal de litio
- 55 200: película de liberación de polímero
- 210: patrón de metal de litio
- 220: porción cóncava
- 60 310: electrodo negativo cargado con patrón de metal de litio

320: electrodo negativo sometido a litación previa

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende:
5 aplicar una capa de material activo de electrodo negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo;
formar un patrón de metal de litio sobre una película de liberación de polímero;
10 disponer el patrón de metal de litio sobre la capa de material activo de electrodo negativo de modo que el patrón de metal de litio formado sobre la película de liberación de polímero esté en contacto con la capa de material activo de electrodo negativo;
15 prensar un elemento resultante;
retirar la película de liberación de polímero del elemento resultante para producir un electrodo negativo cargado con un patrón de metal de litio; y
20 someter a litiación previa el electrodo negativo impregnando el electrodo negativo cargado con el patrón de metal de litio con una disolución de litiación previa,
en el que el litio en el patrón de metal de litio se ioniza a través de litiación previa y se difunde hacia la capa de material activo de electrodo negativo,
25 en el que, en el electrodo negativo, se ioniza el metal de litio y se difunde hacia la capa de material activo de electrodo negativo, formando de ese modo una porción cóncava en forma de línea en un lugar donde estaba el patrón de metal de litio.
30 2. Método según la reivindicación 1, en el que el patrón de metal de litio es un patrón de líneas y espacios.
3. Método según la reivindicación 2, en el que el patrón de líneas y espacios tiene una razón de altura : anchura : intervalo de patrón de 0,01 a 0,1: 1 a 5: 2 a 8.
35 4. Método según la reivindicación 1, en el que el prensado es prensado con rodillo a una presión lineal de 1 kN/cm a 10 kN/cm.
5. Método según la reivindicación 1, en el que la disolución de litiación previa comprende una sal de litio ionizable y un disolvente orgánico.
40

【FIG.1】



【FIG.2】

