

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 161**

51 Int. Cl.:

H01M 4/70 (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01)
H01M 4/75 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2018 PCT/KR2018/000504**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2018 WO18131899**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2018 E 18739084 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2022 EP 3416220**

54 Título: **Ánodo de batería secundaria que comprende una capa de metal de litio que tiene un micropatrón y una capa protectora de la misma, y método para producir el mismo**

30 Prioridad:

16.01.2017 KR 20170006944

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WOO, SANG WOOK;
SHON, JEONG WOO;
CHAE, OH BYONG;
CHOI, HEE WON;
KIM, EUN KYUNG y
KIM, KI HWAN

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 926 161 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

Ánodo de batería secundaria que comprende una capa de metal de litio que tiene un micropatrón y una capa protectora de la misma, y método para producir el mismo

5

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un electrodo negativo para una batería secundaria y a un método de fabricación del mismo, y más particularmente a un electrodo negativo que incluye un metal de litio que tiene una forma de patrón fino y una capa protectora del mismo y a un método de fabricación del mismo, y a una batería secundaria que incluye el mismo.

10

Antecedentes de la técnica

Recientemente está aumentando el interés en la tecnología de almacenamiento de energía. Debido a la aplicación ampliada de teléfonos móviles, videocámaras, ordenadores portátiles y automóviles eléctricos, los esfuerzos de investigación y desarrollo de dispositivos electroquímicos cada vez son más específicos.

15

Los dispositivos electroquímicos constituyen el campo más destacable en tal aspecto, y entre ellos, el desarrollo de baterías secundarias capaces de cargarse y descargarse ha sido el centro de atención. En los últimos años, la investigación y el desarrollo para diseñar nuevos electrodos y baterías capaces de mejorar la densidad de capacidad y la energía específica han progresado en el desarrollo de una batería secundaria de este tipo.

20

Entre las baterías secundarias que se han aplicado actualmente, las baterías secundarias de litio desarrolladas a principios de la década de 1990 han constituido el centro de atención debido a ventajas tales como una mayor tensión de funcionamiento y una densidad de energía mucho mayor que las baterías convencionales tales como las baterías de Ni-MH, las baterías de Ni-Cd, las baterías de ácido sulfúrico-plomo, o similares usando un electrolito acuoso.

25

Un método general de fabricación de una batería secundaria de litio incluye aplicar una suspensión que incluye un material activo de electrodo positivo y un material activo de electrodo negativo a cada colector de corriente y luego enrollar o laminar junto con un separador como aislante para fabricar y preparar un conjunto de electrodo, insertar el conjunto de electrodo en una carcasa de batería, inyectar un electrolito en la carcasa de batería y sellar la carcasa de batería, y desgasificar para retirar el gas generado durante la formación inicial.

30

Aunque se ha examinado un electrodo negativo de metal de litio como electrodo negativo capaz de lograr una densidad de energía 10 veces superior a la de un electrodo negativo de grafito convencional (capacidad teórica: 372 mAh/g) con un potencial de hidrógeno convencional bajo (-3,04 V frente a SHE) y una capacidad teórica alta (3.860 mAh/g), con el fin de usar un metal de litio como electrodo negativo de una batería secundaria de iones de litio, existen problemas como un ciclo de vida de electrodo y una seguridad del metal de litio deficientes, que está relacionado con la fuerte reactividad del metal de litio. Cuando el metal de litio se expone a una atmósfera de aire, se forman Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH , etc. sobre una superficie del metal de litio según el tipo de gas presente en la atmósfera. Dado que la película nativa es porosa, cuando el metal de litio se sumerge en un electrolito, se forma un tipo de película de pasivación sobre la superficie del metal de litio por la reacción con un soluto o solvente del electrolito, y tal película se denomina una capa de interfaz de electrolito sólido (SEI).

40

Cuando se usa metal de litio como electrodo negativo, se forma de manera continua una nueva película de pasivación por la reacción con un electrolito cuando se realizan la carga y descarga, por lo que se consume el metal de litio y se reduce gradualmente la cantidad del mismo.

45

Además, la película nativa o la película de pasivación hace que la densidad de corriente no sea uniforme sobre una superficie del metal de litio y reduce el área superficial requerida para la disolución y deposición del litio. La forma del litio depositado está relacionada con la densidad de corriente de carga y descarga, el tipo de electrolito y el crecimiento del litio en forma de dendritas, musgo y esfera. Una parte del litio que crece en forma de dendrita se rompe durante la descarga para formar litio muerto. Aunque es imposible cargar y descargar electroquímicamente el litio muerto, tiene una fuerte reactividad química. Por consiguiente, debido a la formación del litio muerto y la película de pasivación, es difícil cargar y descargar litio de manera reversible cuando el metal de litio se usa como electrodo negativo de una batería secundaria de iones de litio, y las características de vida útil del electrodo del metal de litio son deficientes y la estabilidad térmica también disminuye en un electrolito no acuoso. Por consiguiente, existe una necesidad urgente de desarrollar una técnica que maximice la capacidad de la batería evitando el consumo de litio (es decir, la pérdida de capacidad irreversible) en una batería, que se produce por la formación de una capa de SEI sobre la superficie de un electrodo negativo durante la formación inicial. J. Park *et al.* describen en "Micro-Patterned Lithium Metal Anodes with Suppressed Dendrite Formation for Post Lithium-Ion Batteries" (Adv. Mater. Interfaces 2016, Vol. 3, n.º 11, 1600140) que reprimir el crecimiento descontrolado de dendritas de litio (Li) es importante para permitir el uso fiable de baterías secundarias de metal de Li. El estudio descrito en este documento tiene como objetivo lograr la deposición de Li libre de dendritas mediante la modificación mecánica de la superficie usando una técnica de estampado. Después del estampado, se dice que los micropatrones transferidos en los ánodos de metal de Li suprimen el crecimiento de

55

60

65

dendritas durante procedimientos repetidos de deposición/desprendimiento de Li y se dice que muestran una estabilidad cíclica a largo plazo mejorada de los ánodos de metal de Li. El estudio investigó la correlación de este comportamiento único de recubrimiento electrolítico/desprendimiento de Li en función de la densidad de corriente.

5 Divulgación

Problema técnico

La presente descripción se proporciona para resolver los problemas descritos anteriormente de la técnica relacionada y los problemas técnicos que se identificaron en el pasado. Específicamente, la presente divulgación se refiere a maximizar la capacidad de una batería al impedir el consumo de litio en una batería, lo que se produce mediante la formación de una película nativa o una película de pasivación de metal de litio.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria, que es un electrodo negativo que tiene un colector de corriente de electrodo negativo y un metal de litio, incluyendo el electrodo negativo: un colector de corriente de electrodo negativo; una capa de metal de litio que tiene un patrón fino formado en el colector de corriente de electrodo negativo; y una capa protectora formada a lo largo de una superficie de la capa de metal de litio que tiene el patrón fino, en el que la capa protectora se forma depositando carbono sobre una superficie del metal de litio.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente divulgación, la forma del patrón puede tener una cualquiera de una forma de malla, una forma lamelar, una forma lineal, una forma circular, una forma elíptica, una forma poligonal y una forma de onda.

Según otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para preparar un electrodo negativo para una batería secundaria, que tiene un metal de litio que tiene un patrón y una capa protectora, incluyendo el método: disponer una máscara de patrón sobre un colector de corriente de electrodo negativo; formar una capa de metal de litio que tiene el patrón depositando el metal de litio sobre el colector de corriente de electrodo negativo sobre el que se dispone la máscara de patrón; y depositar carbono sobre una superficie de la capa de metal de litio que tiene el patrón fino para formar la capa protectora. Según una realización a modo de ejemplo de la presente divulgación, puede incluirse adicionalmente un procedimiento de grabado de la superficie del metal de litio después de la formación de la capa de metal de litio que tiene el patrón. En el procedimiento de formación de la capa de metal de litio que tiene el patrón, el metal de litio puede depositarse sobre el colector de corriente de electrodo negativo usando cualquiera de un método de deposición térmica en fase de vapor (TVD), deposición física en fase de vapor (PVD), deposición por pulverización catódica y deposición por recubrimiento por centrifugación.

Según todavía otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para preparar un electrodo negativo para una batería secundaria, que tiene un metal de litio que tiene un patrón y una capa protectora, incluyendo el método: laminar el metal de litio sobre un colector de corriente de electrodo negativo para fabricar un apilamiento; formar una capa de metal de litio que tiene un patrón imprimiendo el patrón sobre el metal de litio usando un molde matriz de silicio; y depositar carbono sobre una superficie de la capa de metal de litio que tiene el patrón fino para formar la capa protectora.

Puede incluirse además un procedimiento de grabado de la superficie del metal de litio en cualquier etapa antes o después del procedimiento de formación de la capa de metal de litio que tiene el patrón.

En la presente divulgación, un método de formación de la capa protectora a lo largo de la superficie del metal de litio que tiene el patrón fino puede usar cualquiera de un método de deposición térmica en fase de vapor (TVD), deposición física en fase de vapor (PVD) o deposición por pulverización catódica.

En una preparación del electrodo negativo de la presente divulgación, un método de grabar la superficie del metal de litio puede ser o bien pulverización catódica de plasma de gas inerte o bien grabado con plasma.

Según todavía otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito en el que se disuelve una sal de litio, y el electrodo negativo es el electrodo negativo según la reivindicación 1.

Efectos de la invención

En la presente divulgación, puede reducirse la densidad de corriente efectiva y puede maximizarse la capacidad de la batería mediante la formación de un patrón fino sobre una superficie de un metal de litio incluido en un electrodo negativo para aumentar el área superficial específica del electrodo.

Además, puede impedirse un aumento en la resistencia de la batería y puede mejorarse la eficiencia de ciclo de carga y descarga mediante la formación de un patrón sobre una superficie de un metal de litio para mejorar la adhesión interfacial entre el metal de litio y una capa protectora del mismo.

5 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una imagen de SEM de una superficie de metal de litio sobre la que está formado un patrón fino en un electrodo negativo para una batería secundaria según la presente divulgación.

10 La figura 2 es una vista esquemática que muestra una serie de procedimientos de fabricación de formación de una capa de metal de litio que tiene un patrón fino usando una máscara de patrón y una capa protectora de la misma.

La figura 3 es una vista que muestra un procedimiento de disponer una máscara de patrón sobre un colector de corriente de electrodo negativo y luego depositar litio sobre el colector de corriente de electrodo negativo mediante el método de TVD para formar una capa de metal de litio que tiene un patrón fino.

15 La figura 4 es una vista que muestra una realización a modo de ejemplo de formación de una capa protectora sobre la superficie de una capa de metal de litio que tiene un patrón fino.

20 La figura 5 es una vista que muestra un principio de una deposición térmica en fase de vapor entre los métodos de deposición de litio en la figura 3.

La figura 6 es una vista que muestra una realización a modo de ejemplo de un método de pulverización catódica, que es uno de los métodos de formación de una capa protectora sobre la superficie de una capa de metal de litio que tiene un patrón fino en la figura 4 y la figura 8.

La figura 7 es una vista esquemática que muestra una serie de procedimientos de fabricación de formación de una capa de metal de litio y una capa protectora de la misma mediante un método de formación de un patrón fino mediante una técnica de impresión usando un molde matriz de silicio.

30 La figura 8 es una vista que muestra una serie de procedimientos de fabricación de formación de una capa de metal de litio y una capa protectora de la misma mediante un método de formación de un patrón fino mediante una técnica de impresión usando un molde matriz de silicio.

35 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones a modo de ejemplo de la presente divulgación con referencia a los dibujos, que son para facilitar la comprensión de la presente divulgación.

40 Un electrodo negativo

La presente divulgación se refiere a un electrodo negativo que incluye un colector de corriente de electrodo negativo y un metal de litio, incluyendo el electrodo negativo: un colector de corriente de electrodo negativo; una capa de metal de litio que tiene un patrón fino formado en el colector de corriente de electrodo negativo; y una capa protectora formada a lo largo de la superficie de la capa de metal de litio que tiene un patrón fino.

En la presente divulgación, puede reducirse la densidad de corriente efectiva y puede maximizarse la capacidad de la batería mediante la formación de un patrón fino sobre una superficie de un metal de litio incluido en un electrodo negativo para aumentar el área superficial específica del electrodo, y puede impedirse un aumento en la resistencia de la batería y puede mejorarse la eficiencia del ciclo de carga y descarga mediante la formación de un patrón sobre una superficie de un metal de litio para mejorar la adhesión interfacial entre un metal de litio y una capa protectora del mismo.

En referencia a la figura 4, cuando metal de litio se expone a una atmósfera de aire, se forman Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH , o similares sobre una superficie del metal de litio según el tipo de gas, denominado película nativa, presente en la atmósfera de aire. La película nativa o una película de pasivación hace que la densidad de corriente no sea uniforme en una superficie del metal de litio y reduce el área superficial requerida para la disolución y adsorción de litio. Por consiguiente, con el fin de suprimir la formación de tal película nativa, se deposita una capa protectora sobre una superficie de un metal de litio de modo que pueda bloquearse la permeación de un electrolito y la humedad.

Según la presente divulgación, puede mejorarse la adhesión interfacial entre una capa de metal de litio y una capa protectora mediante la formación de un patrón sobre una superficie de metal de litio en un procedimiento antes de depositar la capa protectora sobre la superficie del metal de litio, y finalmente, puede aumentarse el área superficial específica del electrodo, de modo que pueda disminuirse la densidad de corriente efectiva y pueda maximizarse la capacidad de una batería.

En este caso, la forma del patrón no está limitada particularmente, pero preferiblemente tiene una cualquiera de una forma de malla, una forma lamelar, una forma de émbolo, una forma lineal, una forma circular, una forma elíptica, una forma poligonal, y una forma de onda.

5 El metal de litio puede estar en forma de una hoja o lámina.

El método para conectar el metal de litio a un electrodo negativo no está limitado particularmente, sino que específicamente, una superficie completa del metal de litio puede conectarse al electrodo negativo depositando o colocando el metal de litio en un colector de corriente de electrodo negativo para hacer un contacto plano.

10 El colector de corriente de electrodo negativo puede estar compuesto por platino (Pt), oro (Au), paladio (Pd), iridio (Ir), plata (Ag), rutenio (Ru), níquel (Ni), acero inoxidable (STS), cobre (Cu), molibdeno (Mo), cromo (Cr), carbono (C), titanio (Ti), tungsteno (W), SnO₂ dopado con In (ITO), SnO₂ dopado con F (FTO), y una aleación de los mismos, y un material obtenido mediante el tratamiento en superficie de carbono (C), níquel (Ni), titanio (Ti) o plata (Ag) sobre una superficie de cobre (Cu) o acero inoxidable, pero no se limita necesariamente a ellos.

15 La forma del colector de corriente de electrodo negativo no está definida particularmente, y puede estar en forma de, por ejemplo, una hoja, una película, una lámina, un material punzonado, un cuerpo poroso, una, o similar. Específicamente, se usa un material de cobre, y más específicamente, una hoja de cobre perforada como colector de corriente de electrodo negativo.

20 La capa protectora formada sobre la superficie del metal de litio incluye un compuesto inorgánico o un compuesto orgánico que tiene conductividad iónica, y se usa carbono en la presente divulgación. En la presente divulgación, como método de formación de la capa protectora sobre el metal de litio, es preferible depositar carbono sobre el metal de litio usando cualquiera de un método de deposición térmica en fase de vapor (TVD), deposición física en fase de vapor (PVD) o deposición por pulverización catódica.

25 La capa protectora formada usando un método de este tipo tiene conductividad de iones de litio y permite que los iones de litio pasen entre el electrodo negativo y un electrolito. La capa protectora suprime la reacción entre el electrolito y el electrodo negativo, suprime el aumento de la resistencia interna de la batería, y mejora la reversibilidad de la reacción de deposición y la disolución del litio. Mediante tal principio, puede impedirse un fenómeno de cortocircuito debido a la formación de dendritas a partir del electrodo negativo, y puede aumentarse la vida útil del ciclo de carga y descarga.

30 En una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito en el que se disuelve una sal de litio, una batería secundaria de litio de la presente divulgación que incluye el electrodo negativo fabricada tal como se describió anteriormente es ventajosa porque la densidad de corriente efectiva disminuye para maximizar la capacidad de la batería, se impide que aumente la resistencia de la batería, y la eficiencia del ciclo de carga y descarga es excelente.

35 Método para preparar una capa de metal de litio con patrón fino

40 La figura 2 muestra una serie de procedimientos de preparación para formar una capa de metal de litio que tiene un patrón fino y una capa protectora de la misma usando una máscara de patrón. En referencia a la figura 2, un ejemplo a modo de ejemplo para preparar un electrodo negativo según la presente divulgación incluye: disponer una máscara 40 de patrón sobre un colector 100 de corriente de electrodo negativo que tiene un grosor de 5 a 20 μm ; formar una capa 200 de metal de litio que tiene un patrón fino depositando un metal 20 de litio sobre el colector 100 de corriente de electrodo negativo sobre el que se dispone la máscara 40 de patrón; y depositar carbono sobre una superficie de la capa 200 de metal de litio que tiene el patrón fino para formar una capa 300 protectora.

45 El colector de corriente de electrodo negativo no está definido particularmente siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Aunque el grosor del colector de corriente de electrodo negativo generalmente es de 3 a 500 μm , en la presente divulgación se usa el colector de corriente de electrodo negativo que tiene un grosor de 5 a 20 μm . Cuando el grosor del colector de corriente de electrodo negativo es menor de 5 μm , la eficiencia de producción no es grande, y cuando el grosor supera 20 μm , disminuye la capacidad por volumen de una batería de litio.

50 El método de deposición de metal de litio sobre el colector de corriente de electrodo negativo no está definido particularmente, pero es preferible usar cualquiera de un método de deposición térmica en fase de vapor (TVD), deposición física en fase de vapor (PVD), deposición por pulverización catódica y deposición por recubrimiento por centrifugación. La figura 5 es una vista que muestra un principio de un método de TVD entre los métodos de deposición de metal de litio.

55 En la presente divulgación, con el fin de formar una capa de metal de litio que tiene un patrón fino, el metal de litio se deposita mediante los métodos de deposición descritos anteriormente después de disponer una máscara 40 de patrón sobre un colector 100 de corriente de electrodo negativo. Tal como se muestra en las figuras 3 y 5, cuando se realiza

un procedimiento de deposición sorbe el colector 100 de corriente de electrodo negativo sobre el que se deposita la máscara 40 de patrón, el metal de litio como material de deposición puede depositarse sólo sobre una parte del colector 100 de corriente de electrodo negativo correspondiente a vacíos de la máscara 40 de patrón, de modo que se forme la capa 200 de metal de litio que tiene el patrón fino.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente divulgación, puede incluirse además un procedimiento de grabado de la superficie del metal de litio después de la formación de la capa de metal de litio que tiene el patrón usando los métodos descritos anteriormente. El procedimiento de grabado sobre la superficie de metal de litio se realiza para retirar impurezas o la película nativa del metal de litio. Cuando la película nativa se retira antes de depositar la capa protectora, se suprime el aumento en la resistencia interna en comparación con el caso en que no se realiza el procedimiento de grabado, logrando de ese modo una vida útil aumentada de un ciclo de carga y descarga.

En la presente divulgación, la capa de metal de litio que tiene el patrón fino puede formarse usando un molde matriz de silicio además del método de usar la máscara de patrón descrita anteriormente. Las figuras 7 y 8 muestran una serie de procedimientos de preparación para formar una capa de metal de litio que tiene un patrón fino y una capa protectora de la misma mediante una técnica de impresión usando un molde matriz de silicio. En referencia a las figuras 7 y 8, un método para preparar un electrodo negativo para una batería secundaria incluye laminar un metal 10 de litio sobre un colector 100 de corriente de electrodo negativo para fabricar un apilamiento que tiene un grosor de 10 a 300 μm , imprimir un patrón usando un molde 50 matriz de silicio sobre el metal 10 de litio para formar una capa 200 de metal de litio que un patrón fino; y depositar carbono sobre una superficie de la capa 200 de metal de litio que tiene el patrón fino para formar una capa 300 protectora.

El grosor del colector 100 de corriente de electrodo negativo y el apilamiento de metal de litio puede ser de 10 a 300 μm . Cuando el grosor es menor de 10 μm , la productividad se degrada, y cuando el grosor supera 300 μm , disminuye la capacidad por volumen de una batería de litio.

Dado que el metal de litio es un metal relativamente flexible, cuando el molde 50 matriz de silicio, que es más duro que el metal de litio, se deposita sobre el metal 10 de litio y se aplica presión al molde 50 matriz de silicio mediante una prensa 60, se transfiere directamente una forma de grabado del molde 50 matriz de silicio sobre la superficie del metal 10 de litio. Por tanto, el patrón fino puede formarse sobre el metal 10 de litio usando una técnica de transcripción.

En la presente divulgación, puede usarse cualquier molde matriz de silicio fabricado según cualquier técnica conocida para formar un patrón sobre el metal de litio. Por ejemplo, puede transferirse una forma deseada sobre un material fotosensible disponiendo una fotomáscara de la forma deseada sobre una oblea de silicio recubierta con el material fotosensible y exponerse a rayos ultravioleta. Entonces, el silicio se graba según la forma deseada para fabricar el molde matriz de silicio.

Cuando se usa el molde matriz de silicio para fabricar la capa de metal de litio que tiene el patrón tal como se describió anteriormente, puede incluirse además un procedimiento de grabado de la superficie del metal de litio en cualquier etapa antes o después de un procedimiento de formación de la capa de metal de litio que tiene el patrón. El grabado se realiza sobre la superficie de metal de litio para retirar impurezas o la película nativa del metal de litio. Cuando la película nativa se retira antes de depositar la capa protectora, se suprime el aumento en la resistencia interna en comparación con el caso en el que no se realiza el procedimiento de grabado, maximizando de ese modo la capacidad de la batería secundaria.

La capa protectora se forma a lo largo la superficie con patrón del metal de litio una vez que se fabrica la capa de metal de litio que tiene un patrón fino tal como se describió anteriormente. La capa protectora está formada por carbono. Además, el método de formación de la capa protectora no está definido particularmente, pero es preferible formar la capa protectora mediante deposición térmica en fase de vapor (TVD), deposición física en fase de vapor (PVD), o deposición por pulverización catódica. La figura 6 muestra un ejemplo de formación de la capa protectora depositando carbono sobre la superficie del metal de litio mediante pulverización catódica de argón.

La capa protectora formada usando un método de este tipo tiene conductividad de iones de litio y permite que los iones de litio pasen entre un electrodo negativo y un electrolito. La capa protectora suprime la reacción entre el electrolito y el electrodo negativo, suprime el aumento de la resistencia interna de la batería, y mejora la reversibilidad de la reacción de disolución y deposición del litio. Mediante tal principio, puede impedirse un fenómeno de cortocircuito debido a la formación de dendritas a partir del electrodo negativo, y puede maximizarse la capacidad de la batería secundaria de litio.

En la presente divulgación, el procedimiento de grabado se realiza sobre la superficie del metal de litio para retirar impurezas o la película nativa del metal de litio. En este caso, el método de tratamiento de grabado no está definido particularmente, pero es preferible usar cualquiera de un método de pulverización catódica de plasma de gas inerte o un método de grabado con plasma.

A continuación en el presente documento, la presente divulgación se describirá en más detalle a través de los ejemplos.

Ejemplo 1

5 Se dispuso una máscara de patrón que tenía un patrón en forma de malla sobre una hoja de cobre en una cámara de vacío y se depositó metal de litio mediante un método de deposición térmica en fase de vapor (TVD) (objetivo: Li) a una temperatura de 300°C durante 60 minutos bajo una atmósfera de gas argón para formar una capa de metal de litio que tenía un patrón fino en forma de malla. A continuación, se retiró la máscara de patrón, y se depositó carbono sobre una superficie del metal de litio mediante un método de pulverización catódica de plasma a vacío durante 60 minutos.

10 Se fabricó una suspensión de mezcla de electrodo positivo añadiendo el 96% en peso de LiCoO_2 como material activo de electrodo positivo, el 2% en peso de negro Denka como material conductor y el 2% en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP). Se recubrió una superficie de un colector de corriente de aluminio con la suspensión de mezcla de electrodo positivo fabricada hasta un grosor de 65 μm , se secó y se laminó, y luego se punzonó hasta un tamaño predeterminado para fabricar un electrodo positivo.

15 Se usó el metal de litio fabricado mediante el método descrito anteriormente como electrodo negativo, se interpuso un separador de poliolefina entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se inyectó un electrolito en el que se disolvió hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) 1 M en un disolvente en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (DEC) a una razón en volumen de 50:50 para fabricar una semicelda de tipo moneda.

Ejemplo 2

25 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que el patrón tenía una forma de onda.

Ejemplo 3

30 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que el patrón tenía una forma circular.

Ejemplo 4

35 Se dispuso una máscara de patrón que tenía un patrón en forma de malla sobre una hoja de cobre en una cámara de vacío y se depositó metal de litio mediante un método de deposición térmica en fase de vapor (TVD) a una temperatura de 300°C durante 60 minutos bajo una atmósfera de gas argón para formar una capa de metal de litio que tenía un patrón fino en forma de malla. A continuación, se retiró la máscara de patrón y se grabó la película nativa mediante un método de pulverización catódica de plasma de argón durante 30 minutos. Se depositó carbono sobre la superficie del metal de litio de la que se había retirado la película nativa a vacío durante 60 minutos mediante un método de pulverización catódica de plasma.

40 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó el metal de litio obtenido mediante el método descrito anteriormente como electrodo negativo.

Ejemplo 5

45 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto en que el patrón formado sobre la superficie del metal de litio tenía una forma de onda.

Ejemplo 6

50 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto en que el patrón formado sobre la superficie del metal de litio tenía una forma circular.

Ejemplo 7

55 Después de colocar el metal de litio sobre la hoja de cobre para que entre en contacto plano, se dispuso un molde matriz de silicio que tenía un patrón en forma de malla sobre la parte superior del metal de litio. A continuación, se aplicó una fuerza al molde matriz de silicio para transferir el patrón del molde matriz de silicio sobre la superficie del metal de litio, preparando de ese modo un metal de litio que tiene un patrón fino. El apilamiento obtenido de metal de litio y hoja de cobre se colocó en una cámara de vacío y se retiró la película nativa mediante un método de pulverización catódica de plasma de argón a vacío durante 30 minutos. La superficie del metal de litio de la que se había retirado la película nativa se sometió a un método de pulverización catódica de plasma a vacío durante 60 minutos para fabricar un metal de litio depositado con carbono.

65 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que el metal de litio

fabricado tal como se describió anteriormente se usó como electrodo negativo.

Ejemplo 8

5 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que el patrón formado sobre la superficie del metal de litio tenía una forma de onda.

Ejemplo 9

10 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que el patrón formado sobre la superficie del metal de litio tenía una forma circular.

Ejemplo 10

15 Después de colocar el metal de litio sobre la hoja de cobre para que entre en contacto plano, la hoja de cobre y el metal de litio se colocaron en una cámara de vacío y se retiró la película nativa mediante un método de pulverización catódica de plasma de argón a vacío durante 30 minutos. Se dispuso un molde matriz de silicio que tenía un patrón en forma de malla sobre la parte superior del metal de litio de la que se había retirado la película nativa. A continuación, se aplicó una fuerza al molde matriz de silicio para transferir el patrón del molde matriz de silicio sobre la superficie del metal de litio. El apilamiento de metal de litio y hoja de cobre que tenía un patrón fino se sometió a un método de pulverización catódica de plasma a vacío durante 60 minutos para fabricar un metal de litio depositado con carbono.

20 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que el metal de litio fabricado tal como se describió anteriormente se usó como electrodo negativo.

25 Ejemplo 11

Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 10, excepto en que el patrón formado sobre la superficie del metal de litio tenía una forma de onda.

30 Ejemplo 12

Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo 10, excepto en que el patrón formado sobre la superficie del metal de litio tenía una forma circular.

35 Ejemplo comparativo 1

40 Se fabricó una suspensión de mezcla de electrodo positivo añadiendo el 96% en peso de LiCoO_2 como material activo de electrodo positivo, el 2% en peso de negro Denka como material conductor y el 2% en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP). Se recubrió una superficie de un colector de corriente de aluminio con la suspensión de mezcla de electrodo positivo fabricada hasta un grosor de $65 \mu\text{m}$, se secó y se laminó, y luego se punzonó hasta un tamaño predeterminado para fabricar un electrodo positivo.

45 Se usó la hoja de metal de litio ($150 \mu\text{m}$, litio extruido) en el estado tal como se recibe como electrodo negativo, se interpuso un separador de poliolefina entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se inyectó un electrolito en el que se disolvió hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) 1 M en un disolvente en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (DEC) a una razón en volumen de 50:50 para fabricar una semicelda de tipo moneda.

50 Ejemplo comparativo 2

Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto en que se usó como electrodo negativo un metal de litio fabricado colocando el metal de litio ($150 \mu\text{m}$, litio extruido) en el estado tal como se recibe en una cámara de vacío y grabando una película nativa mediante un método de pulverización catódica de plasma de argón a vacío durante 30 minutos.

55 Ejemplo comparativo 3

60 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto en que se usó como electrodo negativo un metal de litio fabricado depositando carbono sobre la superficie del metal de litio ($150 \mu\text{m}$, litio extruido) en el estado tal como se recibe mediante un método de pulverización catódica de plasma a vacío durante 60 minutos.

Ejemplo comparativo 4

65 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto en que se usó como electrodo negativo un metal de litio fabricado depositando fluoruro de litio sobre la superficie del metal de

litio (150 μm, litio extruido) en el estado tal como se recibe mediante un método de deposición térmica en fase de vapor (TVD) a vacío.

Ejemplo comparativo 5

5 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto en que se usó como electrodo negativo un metal de litio fabricado depositando carbono sobre la superficie del metal de litio de la que se retiró la película nativa, en lugar de recubrirse con la hoja de metal de litio del ejemplo comparativo 1 mediante un método de pulverización catódica de plasma (objetivo:grafito) a vacío durante 60 minutos.

Ejemplo comparativo 6

10 Se fabricó una semicelda de tipo moneda de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto en que se usó como electrodo negativo un metal de litio fabricado depositando fluoruro de litio sobre la superficie del metal de la que se retiró la película nativa, en lugar de recubrirse con la hoja de metal de litio del ejemplo comparativo 1 mediante un método de deposición térmica en fase de vapor (TVD) (objetivo:LiF) a vacío durante 60 minutos.

Ejemplo experimental 1

20 Las semiceldas de tipo moneda fabricadas mediante los métodos de los ejemplos 1 a 13 y los ejemplos comparativos 1 a 6 se cargaron y se descargaron mediante el uso de un dispositivo electroquímico de carga y descarga. La carga se realizó hasta que la tensión alcanzó 4,4 V frente a Li/Li⁺, la descarga se realizó hasta que la tensión alcanzó 3,0 V frente a Li/Li⁺, y se aplicó densidad de corriente a una tasa de 0,5 C.

Método de evaluación de la tasa de retención de capacidad de carga y descarga

25 Se midieron las capacidades de carga y las capacidades de carga primera y centésima en los procedimientos de carga y descarga de los ejemplos 1 a 24 y los ejemplos comparativos 1 a 6, y se calculó la tasa de retención de la capacidad de descarga en el ciclo 100 con respecto a la capacidad de descarga en el primer ciclo mediante la siguiente ecuación, y los resultados se muestran en la tabla 1.

30 Tasa de retención de capacidad (%) = (100ª capacidad de descarga/Primera capacidad de descarga)× 100

[Tabla 1]

Tipo	Forma de patrón de metal de litio	Método de obtención de patrón	Procedimiento de grabado realizado o no y cuándo	Capa protectora	Primera capacidad de descarga (mAh/g)	100ª capacidad de descarga (mAh/g)	Tasa de retención de capacidad (%)
Ejemplo 1	Malla	Máscara de patrón	X	Carbono	169,3	60,3	35,6
Ejemplo 2	Forma de onda		X	Carbono	168,5	59,7	35,4
Ejemplo 3	Círculo		X	Carbono	169,1	60,4	35,7
Ejemplo 4	Malla		O	Carbono	170,0	75,0	44,1
Ejemplo 5	Forma de onda		O	Carbono	170,1	75,2	44,2
Ejemplo 6	Círculo		O	Carbono	169,8	75,3	44,3
Ejemplo 7	Malla	Molde matriz de silicona	O (Una vez formado el patrón)	Carbono	170,3	76,1	44,6
Ejemplo 8	Forma de onda		O (Una vez formado el patrón)	Carbono	170,2	75,9	44,5
Ejemplo 9	Círculo		O (Una vez formado el patrón)	Carbono	170,5	76,5	44,8
Ejemplo 10	Malla		O (Antes de formarse el patrón)	Carbono	170,1	75,9	44,6
Ejemplo 11	Forma de onda		O (Antes de formarse el patrón)	Carbono	170,2	76,9	45,1
Ejemplo 12	Círculo		O (Antes de formarse el patrón)	Carbono	170,3	77,2	45,3

			patrón)				
Ejemplo comparativo 1	X	-	X	X	169,5	32,6	19,3
Ejemplo comparativo 2	X	-	o	X	170,3	39,6	23,2
Ejemplo comparativo 3	X	-	X	Carbono	169,3	55,3	32,7
Ejemplo comparativo 4	X	-	X	Fluoruro de litio	168,2	49,8	29,6
Ejemplo comparativo 5	X	-	o	Carbono	170,4	72,2	42,4
Ejemplo comparativo 6	X	-	o	Fluoruro de litio	169,8	62,3	36,7

5 Tal como se muestra en los resultados de la tabla 1, en el ejemplo comparativo 1 en el que se usó el metal de litio del que no se retiró la película nativa y sin una capa protectora, la tasa de retención de capacidad fue la peor, y en el ejemplo comparativo 2 en el que se usó metal de litio del que se retiró la película nativa, pero que no se recubrió con la capa protectora, la tasa de retención de capacidad también fue deficiente.

10 Se confirma que en el caso de los ejemplos comparativos 3 y 4 en los que se usó metal de litio del que no se retiró la película nativa, pero que se recubrió con la capa protectora, la tasa de retención de capacidad fue mejor que la de los ejemplos comparativos 1 y 2, pero la tasa de retención de capacidad fue peor que la de los ejemplos 1 a 3 en los que se usó el metal de litio en el que se formó el patrón fino en las mismas condiciones.

15 Se confirma que en el caso de los ejemplos comparativos 5 y 6 en los que se usó el metal de litio del que se retiró la película nativa, y que se recubrió con la capa protectora, la tasa de retención de capacidad fue excelente en un grupo de ejemplo comparativo, pero la tasa de retención de capacidad fue deficiente en comparación con la de los ejemplos 4 a 12 en los que se usó el metal de litio en el que se formó patrón fino en las mismas condiciones.

20 Por consiguiente, se confirma que un electrodo negativo para una batería secundaria, que está compuesto por una capa de metal de litio que tiene un patrón fino de la presente divulgación y una capa protectora formada a lo largo de una superficie de la capa de metal de litio que tiene el patrón fino, tiene el efecto de maximizar la capacidad de una batería.

Descripción de símbolos

- 25 10: Metal de litio
- 20: Vapor de litio
- 30: Plasma de carbono
- 30 40: Máscara de patrón
- 50: Molde matriz de silicona
- 35 60: Prensa
- 100: Colector de corriente de electrodo negativo
- 200: Capa de metal de litio que tiene patrón fino
- 40 300: Capa de metal de litio recubierta con capa protectora

REIVINDICACIONES

1. Electrodo negativo para una batería secundaria que incluye un colector de corriente de electrodo negativo y un metal de litio, comprendiendo el electrodo negativo:

5 un colector de corriente de electrodo negativo;

una capa de metal de litio que tiene un patrón fino formado en el colector de corriente de electrodo negativo;

10 y

una capa protectora formada a lo largo de una superficie de la capa de metal de litio que tiene el patrón fino, en el que la capa protectora se forma depositando carbono sobre una superficie del metal de litio.
2. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la forma del patrón tiene una cualquiera de una forma de malla, una forma lamelar, una forma lineal, una forma circular, una forma elíptica, una forma poligonal y una forma de onda.
3. Método para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria que incluye un metal de litio que tiene un patrón y una capa protectora, comprendiendo el método:

20 disponer una máscara de patrón sobre un colector de corriente de electrodo negativo;

formar una capa de metal de litio que tiene el patrón depositando el metal de litio sobre el colector de corriente de electrodo negativo sobre el que se dispone la máscara de patrón; y

25 depositar carbono sobre una superficie de la capa de metal de litio que tiene el patrón para formar la capa protectora.
4. Método según la reivindicación 3, que comprende además un procedimiento de grabado de la superficie del metal de litio después del procedimiento de formación de la capa de metal de litio que tiene el patrón.
5. Método según la reivindicación 3, en el que, en el procedimiento de formación de la capa de metal de litio que tiene el patrón, el metal de litio se deposita usando cualquiera de un método de deposición térmica en fase de vapor (TVD), deposición física en fase de vapor (PVD), deposición por pulverización catódica y recubrimiento por centrifugación.
6. Método para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria que incluye un metal de litio que tiene un patrón y una capa protectora, comprendiendo el método:

40 laminar un metal de litio sobre un colector de corriente de electrodo negativo para fabricar un apilamiento;

formar una capa de metal de litio que tiene un patrón imprimiendo el patrón sobre el metal de litio usando un molde matriz de silicio; y

45 depositar carbono sobre una superficie de la capa de metal de litio que tiene el patrón para formar la capa protectora.
7. Método según la reivindicación 6, que comprende además un procedimiento de grabado de la superficie del metal de litio en cualquier etapa antes o después del procedimiento de formación de la capa de metal de litio que tiene el patrón.
8. Método según la reivindicación 3 ó 6, en el que la capa protectora se forma depositando carbono sobre una superficie de la capa de metal de litio mediante cualquiera de un método de deposición térmica en fase de vapor (TVD), deposición física en fase de vapor (PVD) y deposición por pulverización catódica.
9. Método según la reivindicación 4 ó 7, en el que el grabado de la superficie del metal de litio se realiza o bien mediante pulverización catódica de plasma de gas inerte o grabado con plasma.
10. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito en el que se disuelve una sal de litio, en el que el electrodo negativo es el electrodo negativo según la reivindicación 1.

Fig. 1

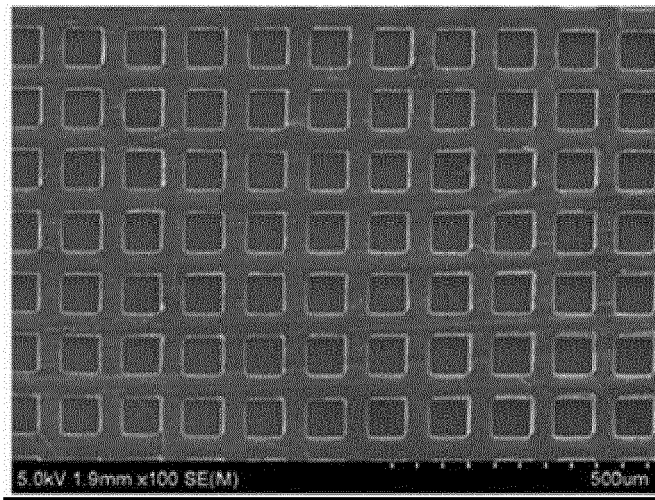


Fig. 2

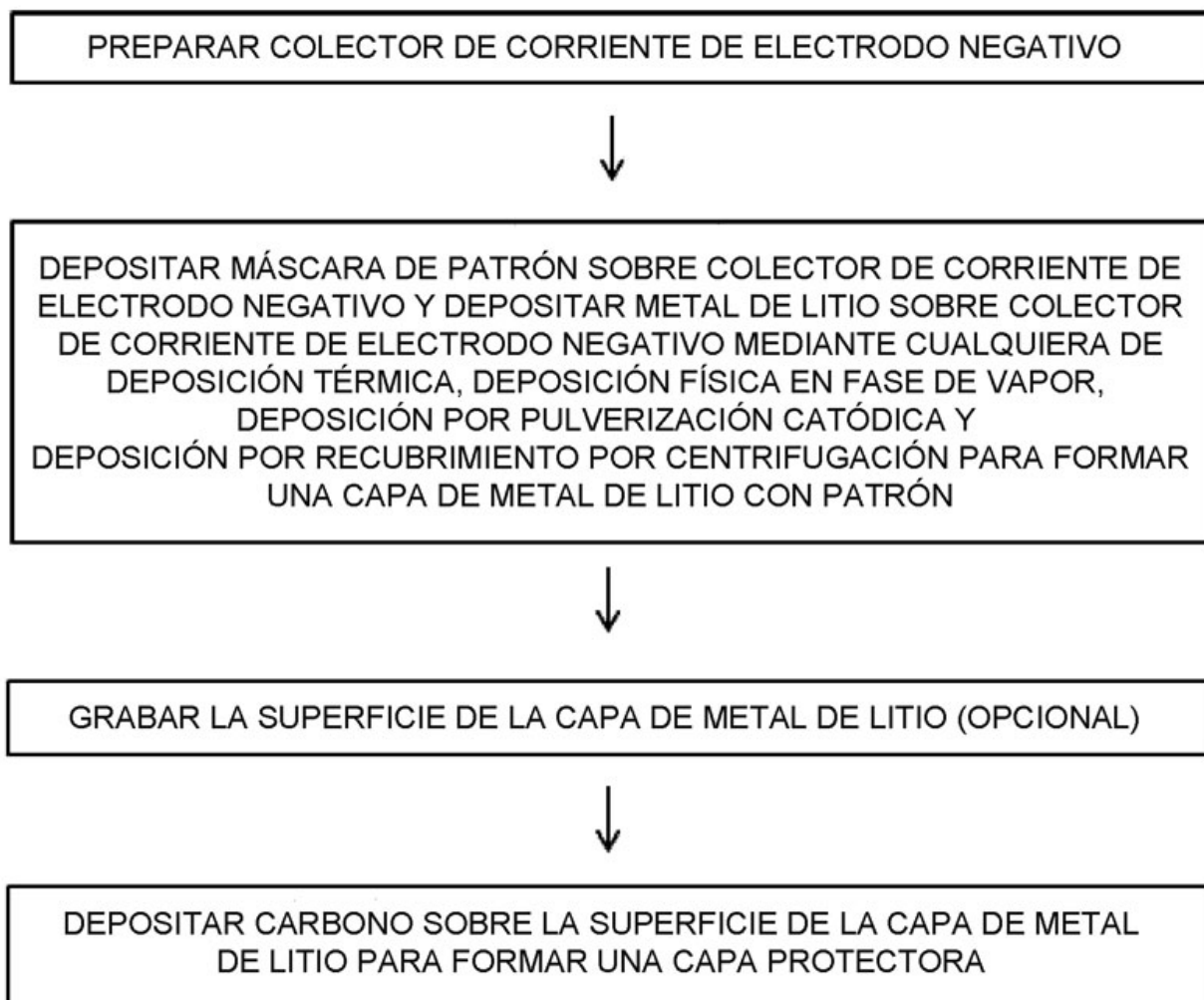


Fig 3.

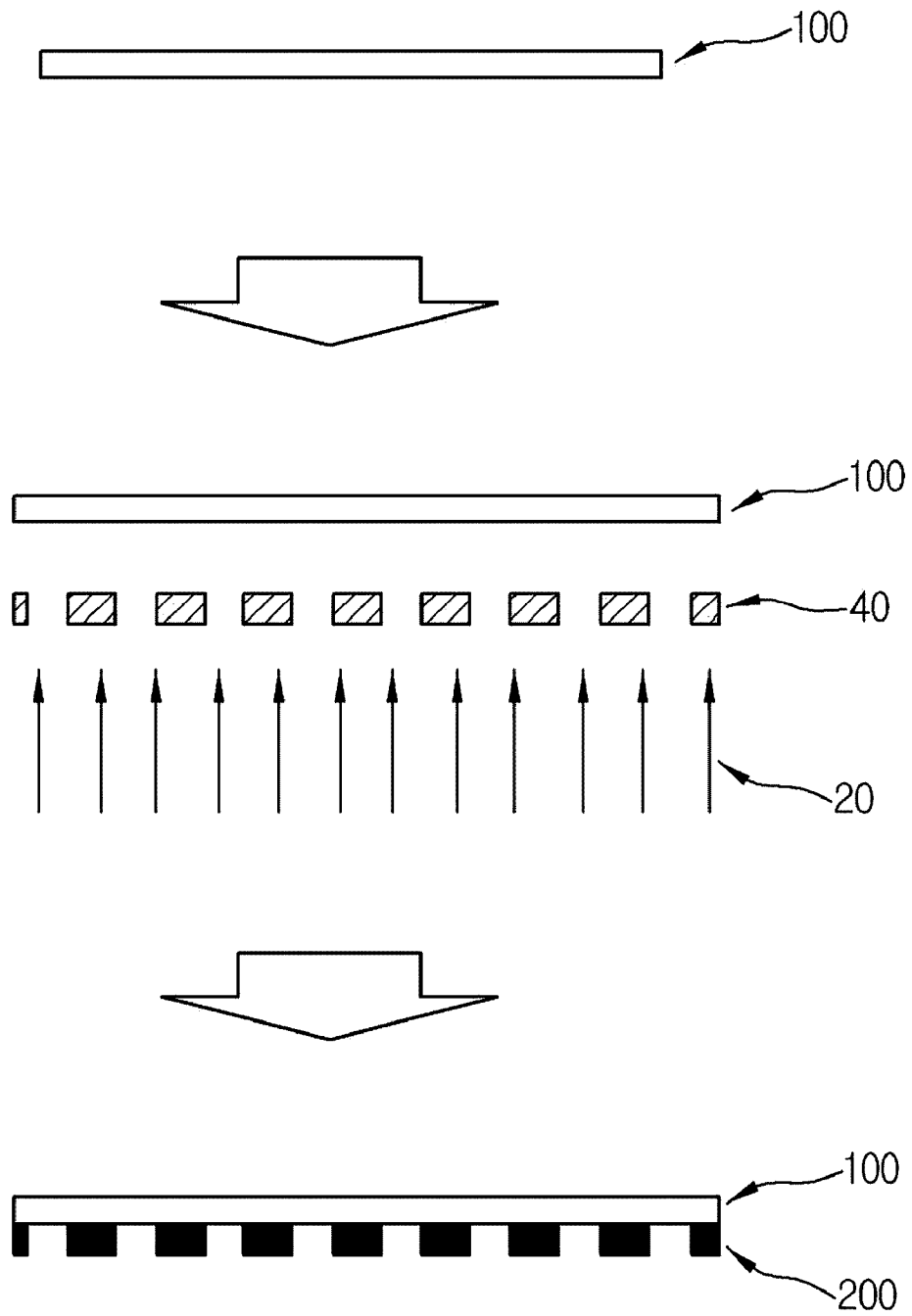


Fig. 4

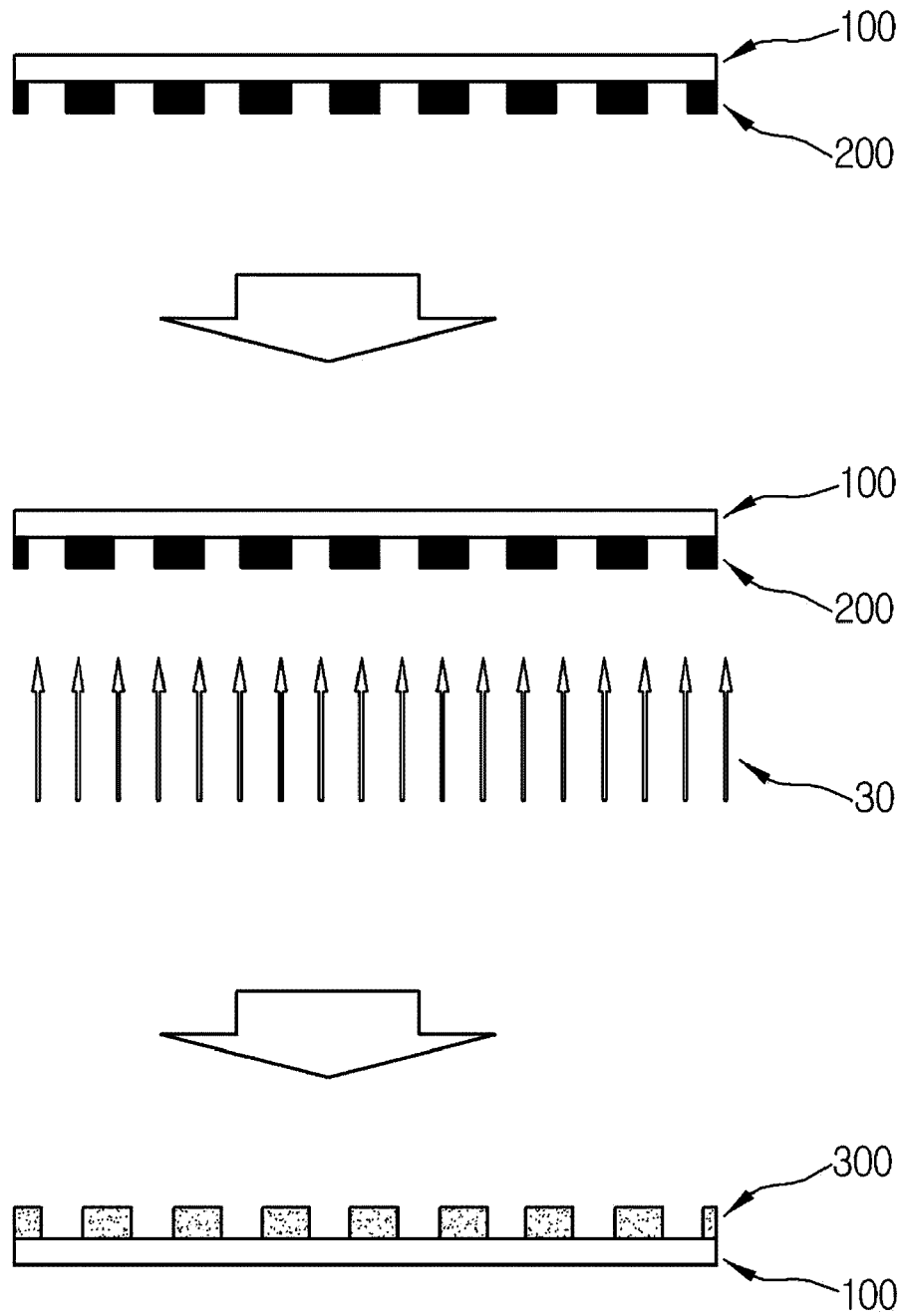


Fig. 5

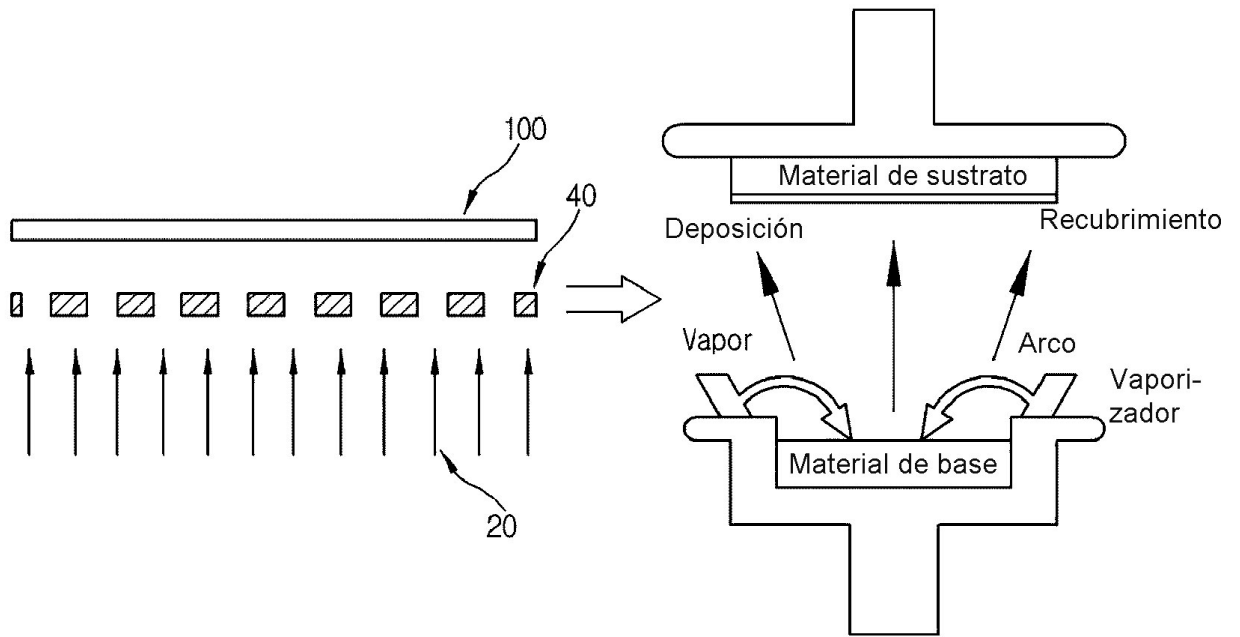


Fig. 6

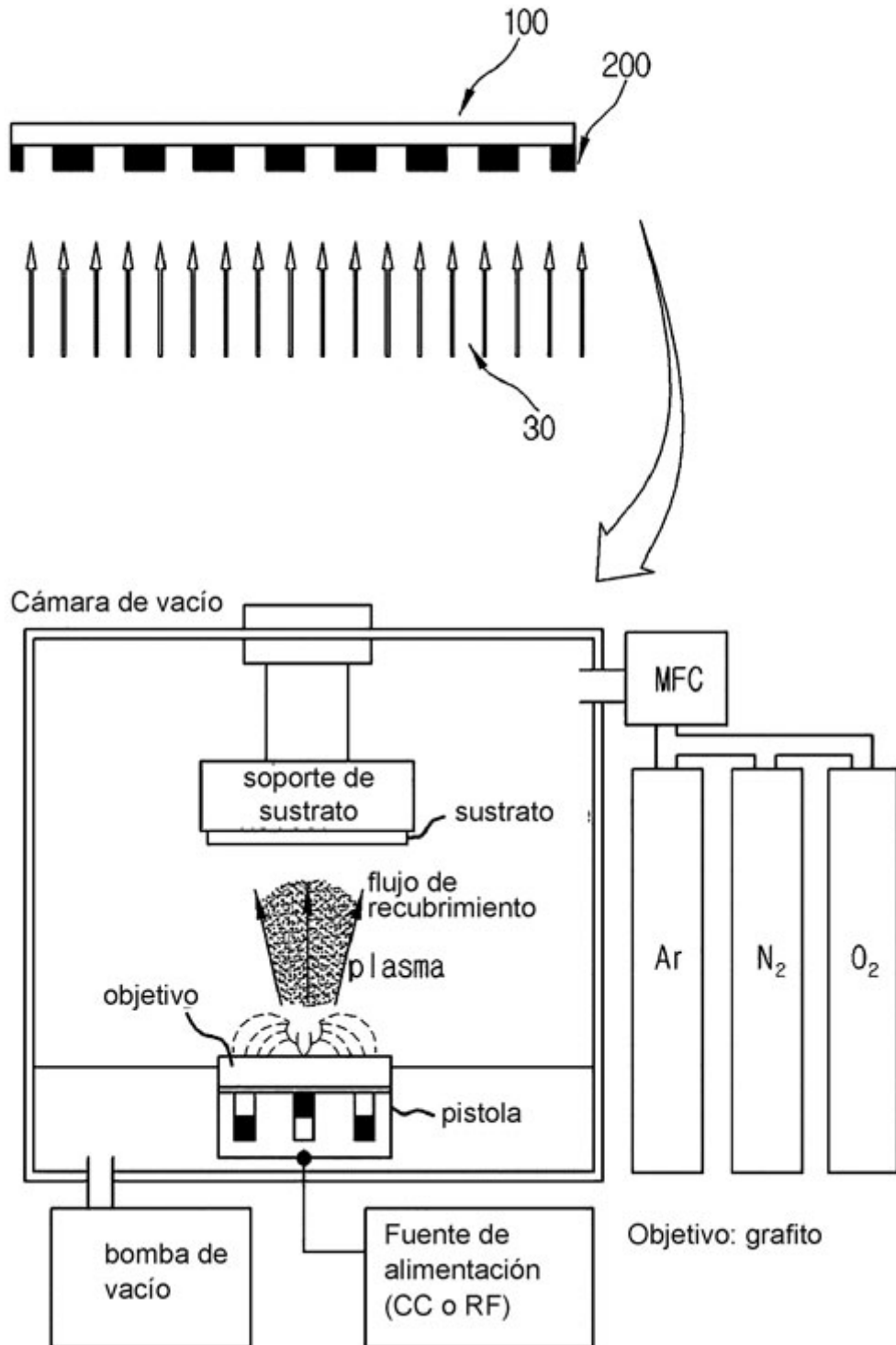


Fig. 7

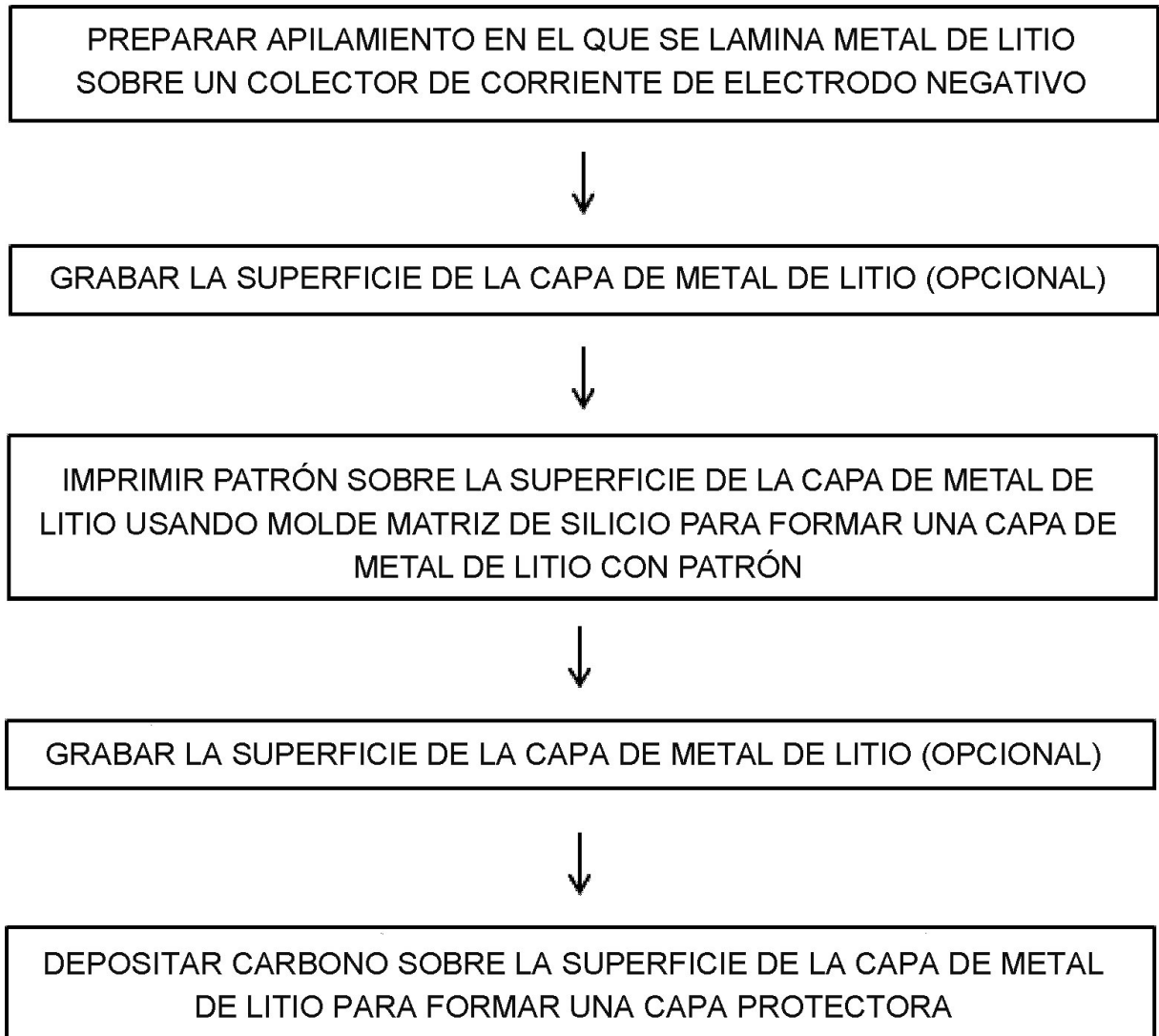


Fig. 8

