

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 932**

51 Int. Cl.:

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2019 PCT/KR2019/009594**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2020 WO20032475**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2019 E 19848117 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2023 EP 3671912**

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

30 Prioridad:

10.08.2018 KR 20180093984

26.07.2019 KR 20190090886

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

31.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YU, JEONG IN

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 970 932 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 de metal de litio, método de fabricación del mismo y batería de metal de litio que incluye el mismo

Antecedentes de la invención**(a) Campo de la invención****Campo técnico**

La presente invención se refiere a un electrodo negativo para una batería de metal de litio, a un método de fabricación del mismo y a una batería de litio que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

Una batería de metal de litio es una batería a la que se aplica un material activo negativo de un metal de litio (metal de Li) o un material de aleación de litio (aleación de Li), y tiene la ventaja de tener una capacidad de energía teórica muy alta.

El electrodo negativo de la batería de litio generalmente se fabrica mediante un método de compresión física. Específicamente, como método para fabricar el electrodo negativo de la batería de litio, se conoce un método en el que se dispone una membrana delgada del material de metal de litio (metal de Li) o de aleación de litio (aleación de Li) sobre un colector de corriente negativo y luego se comprime mediante el uso de una prensa de rodillos.

Por tanto, dado que el electrodo negativo de la batería de litio fabricada mediante el método de compresión sin aglutinante tiene una adherencia débil entre el colector de corriente negativo y el material activo negativo, durante el funcionamiento de la batería, puede penetrar una disolución de electrolito entre el colector de corriente negativo y el material activo negativo, y a medida que cambia el volumen de litio del material activo negativo, puede aumentar gradualmente un espacio entre el colector de corriente negativo y el material activo negativo.

Ésta es una de las razones por las que la batería de metal de litio aún no está disponible comercialmente.

Divulgación

En una realización de la presente divulgación, se introduce una capa adhesiva que incluye un aglutinante y un material conductor entre un colector de corriente negativo y un material activo negativo para mejorar la conductividad al tiempo que se mejora la adherencia entre el colector de corriente negativo y el material activo negativo de la batería de litio.

En detalle, en una realización de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo para una batería de metal de litio, que incluye: un colector de corriente negativo; una capa adhesiva dispuesta sobre una superficie o ambas superficies del colector de corriente negativo y que incluye un aglutinante y un material conductor; y una membrana delgada de metal de litio (metal de Li) dispuesta sobre la capa adhesiva.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista que muestra esquemáticamente un método para fabricar un electrodo negativo para una batería de metal de litio de una realización a modo de ejemplo.

La figura 2A es una imagen de SEM que muestra una sección transversal de un electrodo negativo de la realización 2 a modo de ejemplo.

La figura 2B es una imagen de SEM que muestra una sección transversal de un electrodo negativo del ejemplo comparativo 4.

Modo para la invención

A lo largo de la presente memoria descriptiva, a menos que se describa explícitamente lo contrario, se entenderá que la palabra “comprender” y variaciones tales como “comprende” o “que comprende” implican la inclusión de los elementos indicados, pero no la exclusión de ningún otro elemento. Los términos “aproximadamente” y “sustancialmente” usados en la memoria descriptiva se usan para referirse al mismo valor que o a un valor cercano a un error permisible específico en la fabricación y los materiales, y también se usan para evitar que un infractor sin escrúpulos use indebidamente la divulgación cuando se mencionan valores exactos o absolutos para ayudar a comprender la presente memoria descriptiva. Como se usa a lo largo de esta memoria descriptiva, el término “etapa de” no significa “etapa para”.

En la presente memoria descriptiva, el término “combinación de estos” incluido en la expresión de una forma de Markush significa una o más mezclas o combinaciones seleccionadas de un grupo que consiste en los componentes de configuración descritos en la representación de la forma de Markush, y significa incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en los componentes de configuración.

Basándose en la definición anterior, ahora se describen en detalle realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención. Sin embargo, estas se presentan como ejemplos, pero la presente invención no se limita a ellos y sólo se define por el alcance de las reivindicaciones que se describirán más adelante.

Electrodo negativo para una batería de metal de litio

En una realización a modo de ejemplo, se proporciona un electrodo negativo para una batería de metal de litio, que incluye: un colector de corriente negativo; una capa adhesiva dispuesta sobre una superficie o ambas superficies del colector de corriente negativo y que incluye un aglutinante; y una membrana delgada de metal de litio (metal de Li) dispuesta sobre la capa adhesiva.

En general, cuando se fabrica un electrodo positivo o un electrodo negativo de una batería de iones de litio, con el fin de unir un material activo de electrodo en estado de partícula en un colector de corriente de electrodo, es común usar un aglutinante y un método de recubrimiento en suspensión. En detalle, el material activo de electrodo, el aglutinante, y un material conductor se mezclan en un disolvente para producir una suspensión, y se recubre el colector de corriente de electrodo con la suspensión y se seca. A continuación, se forma una capa de material compuesto de electrodo sobre el colector de corriente de electrodo, y el material activo de electrodo, el aglutinante y el material conductor se mezclan en esta capa de material compuesto de electrodo.

En cambio, dado que se usa un metal de litio puro de una membrana delgada que es en partículas como material activo negativo, es común fabricar el electrodo negativo de la batería de litio laminando y comprimiendo físicamente el colector de corriente negativo, tal como una lámina de cobre, y una membrana delgada de metal de litio (metal de Li).

Sin embargo, dado que el electrodo negativo de la batería de litio fabricada mediante el método de compresión sin el aglutinante tiene una adherencia débil entre el colector de corriente negativo y el material activo negativo, la disolución de electrolito puede penetrar entre el colector de corriente negativo y el material activo negativo durante el funcionamiento de la batería, lo que acelera una reacción secundaria y un producto de reacción secundaria actúa como una capa de resistencia deteriorando el rendimiento de la batería. Además, tal como se mencionó anteriormente, el espacio entre el colector de corriente negativo y el material activo negativo puede aumentar gradualmente según un cambio de volumen de litio del material activo negativo.

Por otro lado, el electrodo negativo para la batería de metal de litio según una realización a modo de ejemplo, a diferencia del electrodo negativo de una batería de metal de litio conocida generalmente, no se fabrica usando un método de compresión física, sino que se proporciona una capa adhesiva entre el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (metal de Li), mejorando de ese modo la adherencia entre ellos. La figura 1 es una vista que muestra esquemáticamente un método de fabricación de un electrodo negativo para una batería de metal de litio según una realización a modo de ejemplo.

En detalle, en el electrodo negativo para la batería de metal de litio según una realización a modo de ejemplo, a diferencia de la capa de material compuesto de electrodo de la batería de iones de litio en la que el material activo de electrodo, el aglutinante y el material conductor están todos mezclados, el material activo de electrodo y el aglutinante están separados, la capa adhesiva está dispuesta entre el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio correspondiente al material activo negativo de la batería de litio, y el aglutinante y el material conductor están incluidos en la capa adhesiva.

El aglutinante puede tener una adherencia excelente a la membrana delgada de metal de litio, así como al colector de corriente negativo sin tener reactividad con el colector de corriente negativo. Por tanto, el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (metal de Li) pueden mejorarse a través del aglutinante incluido en la capa adhesiva.

El electrodo negativo con adherencia mejorada puede ayudar a mejorar la característica de vida útil y la seguridad de la batería de litio.

Además, el material conductor mejora la conductividad del electrodo negativo, reduciendo así la resistencia inicial de la batería de litio que incluye el mismo y suprimiendo el aumento en la resistencia durante el avance del ciclo.

Capa adhesiva

El aglutinante incluido en la capa adhesiva no está limitado particularmente siempre que tenga adherencia a la

membrana delgada de metal de litio, así como al colector de corriente negativo.

Por ejemplo, el aglutinante puede incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), derivados del mismo, o mezclas de los mismos.

El poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), los derivados del mismo, o las mezclas de los mismos pueden tener baja reactividad con metal de litio y por tanto pueden ser adecuados para su uso como aglutinante.

Por otro lado, en lugar de la capa adhesiva que consiste sólo en el aglutinante, en el caso de la capa adhesiva que contiene el material conductor además del aglutinante, mejora la conductividad del electrodo negativo de metal de litio, siendo por ello ventajoso para suprimir el aumento en la resistencia durante el funcionamiento de la batería.

El material conductor no está limitado particularmente siempre que el material tenga conductividad, pero puede incluir una o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en negro de carbono, nanotubos de carbono, grafito natural, grafito artificial y fibra de carbono.

La razón en peso (es decir, material conductor/aglutinante) del material conductor con respecto al aglutinante puede ser de 1/4 a 4, específicamente de 1/3 a 3. Dado que el área superficial específica del material conductor es grande, la adherencia puede degradarse cuando el material conductor se añade a una razón alta. Sin embargo, cuando la razón en peso del material conductor/aglutinante es de 1/4 o más a 4 o menos, puede garantizarse la conductividad con una adherencia apropiada.

Mientras tanto, la razón de grosor de la capa adhesiva con respecto al colector de corriente negativo puede ser de 1/10 a 1/20, específicamente de 1/10 a 1/15 (orden descrito: la capa adhesiva/el colector de corriente). Además, la razón de grosor de la capa adhesiva con respecto a la membrana delgada de metal de litio puede ser de 1/20 a 1/40, específicamente de 1/30 a 1/40 (basado en el orden de la capa adhesiva/la membrana delgada de metal de litio). A diferencia de cada grosor del colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio, si la capa adhesiva es demasiado gruesa, la capa adhesiva puede actuar como resistencia. Por tanto, la razón de grosor de la capa adhesiva/el colector de corriente puede limitarse tal como se describió anteriormente como el grosor mínimo que tiene la propiedad de adhesión.

La capa adhesiva de una realización a modo de ejemplo puede formarse en un lado del colector de corriente negativo, o puede formarse en ambos lados del mismo. En este sentido, el electrodo negativo para la batería de metal de litio de una realización a modo de ejemplo tiene la estructura del colector de corriente negativo/la capa adhesiva/la membrana delgada de metal de litio en el primer caso, y la estructura de la membrana delgada de metal de litio/la capa adhesiva/la capa adhesiva del colector de corriente negativo/la membrana delgada de metal de litio en el segundo caso. A diferencia del caso en que se forma en un lado, cuando se forma en ambos lados, existe la ventaja de un aumento de la capacidad de la celda de batería, pero la realización a modo de ejemplo no se limita a esto.

Método de fabricación de un electrodo negativo de metal de litio

En otra realización a modo de ejemplo, el método de fabricación del electrodo negativo para la batería de metal de litio incluye: una etapa de recubrir una superficie o ambas superficies de un colector de corriente negativo con una composición que incluye un aglutinante, un material conductor y un disolvente; y una etapa de apilar un colector de corriente negativo y una membrana delgada de metal de litio (metal de Li) a través de la composición de recubrimiento.

En el método de fabricación de una realización a modo de ejemplo, dado que el aglutinante se usa para fabricar el electrodo negativo de la batería de litio, puede mejorarse la adherencia entre el colector de corriente negativo y el material activo negativo en preparación mediante el método de compresión física.

Específicamente, el método de fabricación de una realización a modo de ejemplo emplea un procedimiento en húmedo en lugar de un procedimiento en seco, siendo por tanto ventajoso para reforzar la adherencia mutua de los componentes que consisten en la capa adhesiva y la adherencia del colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio con la capa adhesiva.

Específicamente, según un ejemplo experimental que se describirá más adelante, puede confirmarse la diferencia según el método de formación de la capa adhesiva. Específicamente, cuando se compara el caso de usar el mismo componente de la capa adhesiva, cuando la capa adhesiva se forma mediante el método en seco en comparación con el de tipo húmedo, se confirma que la retención de capacidad de la batería se deteriora considerablemente y la resistencia aumenta considerablemente.

En los procedimientos en seco sin el disolvente, es difícil recubrir uniformemente el colector de corriente negativo con los componentes de la capa adhesiva, y si la membrana delgada de metal de litio se comprime físicamente sobre estos componentes de la capa adhesiva no uniformes, la adherencia entre el colector de corriente negativo y

la membrana delgada de metal de litio puede ser inferior. Como tal, cuando la adherencia del electrodo negativo es débil, la disolución de electrolito puede penetrar entre el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio durante el funcionamiento de la batería, acelerando de ese modo una reacción secundaria, y los productos de la reacción secundaria actúan como una capa de resistencia de manera que el rendimiento de la batería puede verse deteriorado.

Por otro lado, cuando se usa el disolvente, puede recubrirse uniformemente el colector de corriente negativo con los componentes de la capa adhesiva. Además, cuando la membrana delgada de metal de litio se comprime sobre los componentes de la capa adhesiva aplicados como recubrimiento uniformemente y luego se seca, se infiere que no sólo se potencia la adhesión entre los componentes de la capa adhesiva mientras se volatiliza el disolvente, sino que también puede reforzarse la adherencia del colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio a través de la capa adhesiva. Tal como se mencionó anteriormente, la fuerte adherencia del electrodo negativo es uno de los factores que permiten un funcionamiento estable a la vez que se minimiza el aumento de resistencia en la batería.

En la cantidad total de la composición (100 % en peso), el aglutinante puede incluirse en del 5 al 40 % en peso, específicamente del 10 al 30 % en peso, y el disolvente puede incluirse como el resto. Si se desea formar la capa adhesiva que incluya además el material conductor, el material que ha de añadirse puede incluirse en del 5 al 40 % en peso, específicamente del 10 al 30 % en peso, de la cantidad total de la composición (100 % en peso). Esto corresponde a un intervalo que es de 1/10 a 1/6 del peso del aglutinante, y se facilitó anteriormente una descripción del mismo, por lo que se omite aquí.

En la etapa de recubrir una superficie o ambas superficies del colector de corriente negativo con la composición que incluye el aglutinante y el disolvente, la cantidad de recubrimiento (g) de la composición para la sección transversal (cm²) del colector de corriente negativo puede ser de 0,005 a 0,01 (g/cm²). Esto puede controlarse de manera apropiada teniendo en cuenta el grosor de la capa adhesiva formada finalmente.

Antes de la etapa de apilar el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (metal de Li) a través de la composición recubierta, puede incluirse adicionalmente una etapa de secar la composición recubierta. En este caso, se recubre el colector de corriente negativo con la composición, se seca durante de 8 a 16 horas en un estado de vacío a temperatura ambiente, y luego puede prensarse después de apilar la membrana delgada de metal de litio.

Si no se incluye la etapa de retirar el disolvente en la composición recubierta, puede fabricarse mediante un método en el que la membrana delgada de metal de litio se dispone sobre ella antes de que se seque la composición, y se seca durante de 8 a 16 horas en un estado de vacío a temperatura ambiente y luego se prensa.

Independientemente del secado de la composición recubierta, después de la etapa de apilar el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (metal de Li), puede incluirse adicionalmente una etapa de comprimir el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (metal de Li) apilados.

La compresión puede realizarse aplicando calor, presión, o ambos. Específicamente, la compresión puede realizarse a una presión correspondiente a un espacio de todo el grosor del colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (metal de Li) a una temperatura de 50 a 70 °C. Además, se lleva a cabo un experimento aplicando tanto calor como presión durante la compresión, y cuando el calor y la presión se aplican simultáneamente, la adhesión del colector de corriente y la membrana delgada de litio pueden mejorarse adicionalmente. Sin embargo, teniendo en cuenta el electrodo negativo objetivo para la batería de metal de litio, el grosor del colector de corriente, y la característica de adherencia dependiendo del contenido del aglutinante aplicado como recubrimiento y del material conductor, es necesario elegir adecuadamente el calor y la presión de cada intervalo.

Después de la etapa de apilar el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (metal de Li) a través de la composición recubierta, la composición entre el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (metal de Li) laminados puede convertirse en la capa adhesiva descrita anteriormente.

Batería de litio

En otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona la batería de litio que incluye el electrodo negativo, la disolución de electrolito y el electrodo positivo tal como se describió anteriormente.

Como la batería de litio de la realización a modo de ejemplo tiene las ventajas del electrodo negativo de la realización a modo de ejemplo tal como se describió anteriormente, se suprime el deterioro de capacidad durante su funcionamiento, y por tanto puede tener una característica de vida útil mejorada.

La descripción del electrodo negativo aplicado a la batería de litio de la realización a modo de ejemplo es la misma que la descrita anteriormente, y a continuación en el presente documento se describen en detalle elementos

constituyentes de la batería distintos del electrodo negativo.

El electrolito de la batería de litio puede ser un electrolito líquido (es decir, una disolución de electrolito) o puede ser un electrolito sólido.

Si el electrolito de la batería de litio es el electrolito líquido, el electrolito líquido incluye un disolvente orgánico no acuoso y una sal de litio.

El disolvente orgánico no acuoso actúa como medio de transporte para los iones implicados en la reacción electroquímica de la batería.

Como disolvente orgánico no acuoso, puede usarse un disolvente a base de carbonato, a base de éster, a base de éter, a base de cetona, a base de alcohol o no protónico. Como disolvente a base de carbonato, puede usarse carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC) y similares, y como disolvente a base de éster, puede usarse acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de 1,1-dimetiletilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, decanolida, valerolactona, mevalonolactona, caprolactona y similares. Como disolvente a base de éter, puede usarse dibutil éter, tetraglima, diglima, dimetoxietano, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano y similares, y como disolvente a base de cetona puede usarse ciclohexanona y similares. Además, puede usarse alcohol etílico o alcohol isopropílico como disolvente a base de alcohol, y como disolvente no protónico, puede usarse una serie de amidas tal como una dimetilformamida de la serie de nitrilo tal como R-CN (donde R es un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico de C2 a C20, y puede incluir un anillo aromático de doble enlace o un enlace éter), o una serie de dioxolano o una serie de sulfolano tal como 1,3-dioxolano y similares.

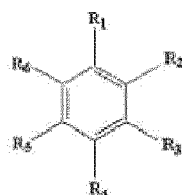
El disolvente orgánico no acuoso puede usarse solo o en combinación de dos o más, y la razón de mezclado en el caso de mezclar dos o más puede ajustarse de manera apropiada según el rendimiento deseado de la batería que entienden ampliamente los expertos en la técnica.

En el caso del disolvente a base de carbonato, es preferible usar una mezcla de un carbonato cíclico y un carbonato de cadena. En este caso, el carbonato cíclico y el carbonato de cadena pueden mezclarse en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, lo que puede dar como resultado un rendimiento excelente de la disolución de electrolito.

El disolvente orgánico no acuoso puede incluir además un disolvente orgánico a base de hidrocarburo aromático además del disolvente a base de carbonato. En este momento, el disolvente a base de carbonato y el disolvente orgánico a base de hidrocarburo aromático pueden mezclarse en una razón de volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1.

Como disolvente orgánico a base de hidrocarburo aromático, puede usarse un compuesto a base de hidrocarburo aromático de fórmula química 1 a continuación.

[Fórmula química 1]

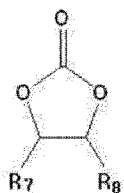


En la fórmula química 1 anterior, de R1 a R6 son independientemente hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo de C1 a C10, un grupo haloalquilo de C1 a C10, o una combinación de los mismos, respectivamente.

El disolvente orgánico a base de hidrocarburo aromático puede ser benceno, fluorobenceno, 1,2-difluorobenceno, 1,3-difluorobenceno, 1,4-difluorobenceno, 1,2,3-trifluorobenceno, 1,2,4-trifluorobenceno, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,3-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 1,2,3-triclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, yodobenceno, 1,2-diyodobenceno, 1,3-diyodobenceno, 1,4-diyodobenceno, 1,2,3-triyodobenceno, 1,2,4-triyodobenceno, tolueno, fluorotolueno, 1,2-difluorotolueno, 1,3-difluorotolueno, 1,4-difluorotolueno, 1,2,3-trifluorotolueno, 1,2,4-trifluorotolueno, clorotolueno, 1,2-diclorotolueno, 1,3-diclorotolueno, 1,4-diclorotolueno, 1,2,3-triclorotolueno, 1,2,4-triclorotolueno, yodotolueno, 1,2-diyodotolueno, 1,3-diyodotolueno, 1,4-diyodotolueno, 1,2,3-triyodotolueno, 1,2,4-triyodotolueno, xileno, o una combinación de los mismos.

El electrolito no acuoso puede contener además carbonato de vinileno o un compuesto a base de carbonato de etileno de fórmula química 2 para mejorar la vida útil de la batería.

[Fórmula química 2]



5

En la fórmula química 2, R_7 y R_8 son independientemente hidrógeno, un grupo halógeno, un grupo ciano (CN), un grupo nitro (NO_2), o un grupo fluoroalquilo de C1 a C5, y al menos uno de R_7 y R_8 es un grupo halógeno, un grupo ciano (CN), un grupo nitro (NO_2) o un grupo fluoroalquilo de C1 a C5.

10 Un ejemplo representativo del compuesto a base de carbonato de etileno puede ser carbonato de difluoroetileno, carbonato de cloroetileno, carbonato de dicloroetileno, carbonato de bromoetileno, carbonato de dibromoetileno, carbonato de nitroetileno, carbonato de cianoetileno, carbonato de fluoroetileno, etc. En el caso de usar adicionalmente el compuesto a base de carbonato de vinileno o carbonato de etileno, la cantidad de uso puede ajustarse de manera adecuada para mejorar la vida útil.

15 En la disolución de electrolito de la batería de litio, la sal de litio se disuelve en el disolvente orgánico y luego actúa como una fuente de suministro de iones de litio, permitiendo de ese modo el funcionamiento básico de la batería de litio de una realización a modo de ejemplo y desempeñando un papel en promover el movimiento de los iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

20 La sal de litio puede ser una sal de litio que generalmente se aplica a una disolución de electrolito. Por ejemplo, puede usarse LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$, $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$, donde x e y son números naturales), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (bis(oxalato)borato de litio; LiBOB), o combinaciones de los mismos, sin embargo no se limita a los mismos.

25 Además, en la disolución de electrolito, la concentración de la sal de litio puede controlarse dentro de un intervalo de 0,1 a 5,0 M. En este intervalo, la disolución de electrolito puede tener una conductividad y viscosidad apropiadas, y los iones de litio pueden moverse de manera efectiva dentro de la batería de litio de una realización a modo de ejemplo. Sin embargo, esto es sólo un ejemplo, y la presente invención no se limita al mismo.

30 La disolución de electrolito puede ser del tipo que se impregna en un separador poroso posicionado entre el electrodo negativo y el electrodo positivo. En este caso, puede usarse cualquier separador poroso, que separe el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporcione un paso para los iones de litio, siempre que se use comúnmente en una batería de litio. Dicho de otro modo, pueden usarse aquellos que tengan baja resistencia a la migración de iones del electrolito y excelente capacidad de humectación del electrolito.

35 Por ejemplo, se selecciona de fibra de vidrio, poliéster, teflón (tetrafluoroetileno), polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), o una combinación de los mismos, y puede estar en forma de material tejido o no tejido. Por ejemplo, en la batería de iones de litio se usa principalmente un separador de polímero a base de poliolefina tal como polietileno o polipropileno, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para asegurar resistencia al calor o resistencia mecánica, y opcionalmente puede usarse en una estructura de una sola capa o en múltiples capas.

45 En cambio, cuando el electrolito de la batería de litio es un electrolito sólido, el electrolito sólido que puede usarse no está limitado particularmente.

Independientemente del electrolito de la batería de metal de litio, el electrodo positivo puede incluir un colector de corriente positivo y una capa de material compuesto positiva posicionada sobre el colector de corriente positivo.

50 El electrodo positivo se fabrica mezclando un material activo y un aglutinante, y si es necesario, un material conductor, una carga, o similar en un disolvente para formar una mezcla de electrodos en forma de suspensión y recubriendo con la mezcla de electrodos cada colector de corriente de electrodo. Dado que tal método de fabricación de electrodos se conoce bien en la técnica, se omite una descripción detallada del mismo.

55 En el caso del material activo positivo, puede usarse cualquier material cuya intercalación y desintercalación reversible de iones de litio sea posible, y no está limitado particularmente. Por ejemplo, pueden incluirse uno o más de metales de cobalto, manganeso, níquel, y combinaciones de los mismos, y óxidos compuestos de litio.

60 Más específicamente, para el material activo positivo, puede usarse un compuesto representado por cualquiera de las fórmulas siguientes. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0 \leq b \leq 0,5$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$,

$0 \leq b \leq 0,5$, y $0 \leq c \leq 0,05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (en la que $0 \leq b \leq 0,5$ y $0 \leq c \leq 0,05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{CO}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, y $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_\alpha$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, y $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, y $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, y $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_\alpha$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, y $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, y $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,9$, $0 \leq c \leq 0,5$, y $0,001 \leq d \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,9$, $0 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,5$, y $0 \leq e \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0,001 \leq b \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0,001 \leq b \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0,001 \leq b \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0,001 \leq b \leq 0,1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2\text{PO}_4$ (en la que $0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (en la que $0 \leq f \leq 2$); y LiFePO_4 .

En las fórmulas anteriores, A es Ni, Co, Mn, o combinaciones de los mismos; R es Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, un elemento de tierras raras; o combinaciones de los mismos; D es O, F, S, P, o combinaciones de los mismos; E es Co, Mn, o combinaciones de los mismos; Z es F, S, P, o combinaciones de los mismos; G es Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, o combinaciones de los mismos; Q es Ti, Mo, Mn, o combinaciones de los mismos; T es Cr, V, Fe, Sc, Y, o combinaciones de los mismos; y J es V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, o combinaciones de los mismos.

Naturalmente, también es posible usar una capa de recubrimiento sobre la superficie del compuesto, o puede usarse una mezcla de compuestos que tenga el compuesto y la capa de recubrimiento. La capa de recubrimiento puede incluir, como compuesto del elemento de recubrimiento, un óxido del elemento de recubrimiento, un hidróxido del elemento de recubrimiento, un oxihidróxido del elemento de recubrimiento, un oxicarbonato del elemento de recubrimiento o un hidroxicarbonato del elemento de recubrimiento. Los compuestos que constituyen estas capas de recubrimiento pueden ser amorfos o cristalinos. Como elemento de recubrimiento incluido en la capa de recubrimiento, pueden usarse Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr o mezclas de los mismos. El procedimiento de formación de la capa de recubrimiento puede usar cualquier método de recubrimiento siempre que pueda recubrirse con los compuestos anteriores mediante un método que no afecte negativamente a las propiedades físicas del material activo positivo (por ejemplo, un método de inmersión o recubrimiento por pulverización), y se omiten descripciones detalladas de los mismos ya que los expertos en la técnica pueden entenderlos.

El colector de corriente positivo normalmente se realiza con un grosor de 3 a 500 μm . Un colector de corriente de electrodo positivo de este tipo no está limitado particularmente siempre que tenga una alta conductividad sin provocar un cambio químico en la batería, y por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio o carbono calcinado, o aluminio o acero inoxidable tratado con carbono, níquel, titanio, plata o similares sobre la superficie del mismo. El colector de corriente puede formar finas protuberancias y depresiones sobre su superficie para aumentar la adhesión del material activo positivo, y puede tener diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un material textil no tejido.

El material conductor no está limitado particularmente siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería y, por ejemplo, puede usarse grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negros de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibra de carbono y fibra de metal; un polvo de metal tal como polvo de carbono fluorado, aluminio y níquel; fibras cortas conductoras tales como de óxido de cinc y titanato de potasio; óxidos de metal conductor tales como óxido de titanio; y materiales conductores tales como derivados de polifenileno.

La batería de litio de la realización a modo de ejemplo no sólo puede usarse en una celda unitaria usada como fuente de alimentación para un dispositivo pequeño, sino que también puede usarse como una batería unitaria en un módulo de batería de tamaño mediano a grande que incluye una pluralidad de celdas de batería. Además, puede configurarse un bloque de baterías que incluye módulos de batería.

A continuación en el presente documento se describen ejemplos ilustrativos de la presente invención, ejemplos comparativos y ejemplos experimentales para evaluarlos. Sin embargo, los siguientes ejemplos son sólo realizaciones a modo de ejemplo y la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

Ejemplo comparativo 1

(1) Fabricación de un electrodo negativo

Con la composición para formar una capa adhesiva se recubre uniformemente, con un grosor de aproximadamente 1 μm , un colector de corriente de cobre que tiene una sección transversal de 1,76 cm^2 y una forma circular (grosor: 10 μm). En este caso, la composición para formar la capa adhesiva usa poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) descrito en la tabla 1 a continuación como aglutinante, y se mezcla con un disolvente de NMP hasta obtener el 40,0 % en peso del 100,0 % en peso de la composición.

Además, el recubrimiento de la composición para formar la capa adhesiva se llevó a cabo en una condición de 3 m/min mediante el uso de un dispositivo de rasqueta.

Antes de secar la composición recubierta para formar la capa adhesiva, se cubre con una lámina de litio (lámina de Li) que tiene un grosor de 20 μm , y luego se prensa con rodillo y finalmente se calienta a 60 °C durante 2 horas en un horno de vacío, por lo que la composición entre el colector de corriente de cobre y la lámina de litio se endurece completamente y se convierte en la capa adhesiva.

(2) Fabricación de una batería de litio

Se usan $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ como material activo positivo, negro de carbono como material conductor y poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante, y la mezcla en la que se mezcla el material activo positivo : el material conductor : el aglutinante con una razón en peso de 96:2:2 se añade a NMP del disolvente para preparar la suspensión de material activo positivo.

El electrodo positivo se prepara recubriendo con la suspensión de material activo positivo, una superficie de un colector de corriente de aluminio con un grosor de 79 μm , secando y laminándolo, y perforándolo hasta obtener un tamaño predeterminado.

Se prepara una celda de botón interponiendo un separador (un material de base de un polímero poroso a base de polipropileno) entre el electrodo negativo y el electrodo positivo del ejemplo comparativo 1. Se fabrica una batería recargable de metal de litio introduciendo la disolución de electrolito en la que se disuelve LiPF_6 1 M en el disolvente en el que se mezclan carbonato de fluoroetileno (FEC) y carbonato de etil-metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70 en la celda de botón.

Ejemplo comparativo 2

(1) Fabricación de un electrodo negativo

Se recubre con poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) el colector de corriente de cobre, pero se recubre en seco sin usar el disolvente.

Específicamente, sólo se recubre uniformemente con poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), con un grosor de aproximadamente 1 μm , el colector de corriente de cobre que tiene una sección transversal de 1,76 cm^2 y una forma circular (grosor: 10 μm) mediante el uso de un dispositivo de rasqueta con una condición de 3 m/min.

Sobre el recubrimiento de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), se cubre en la parte superior con una lámina de litio de un grosor de 20 μm , se prensa con rodillo, y finalmente se calienta a 60 °C durante 2 h en un horno de vacío, curando de ese modo el PVdF entre el colector de corriente de cobre y la lámina de litio para que sea la capa adhesiva.

(2) Fabricación de una batería de litio

En lugar del electrodo negativo del ejemplo comparativo 1, se usa el electrodo negativo del ejemplo comparativo 2, y el resto de la batería recargable de metal de litio se fabrica mediante el mismo método que el del ejemplo comparativo 1.

Ejemplos ilustrativos 1 a 3

(1) Fabricación de un electrodo negativo

En lugar del ejemplo comparativo 1 descrito en la tabla 1 a continuación, se usó la composición para formar cada capa adhesiva de los ejemplos ilustrativos 1 a 3, y el electrodo negativo de los ejemplos ilustrativos 1 a 3 se fabrica con el mismo método que el del ejemplo comparativo 1. Específicamente, la composición para formar la capa adhesiva de los ejemplos ilustrativos 1 a 3 usa poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante y Super-P como material conductor. Sin embargo, el contenido de disolvente en cada composición del 100,0 % en peso de los ejemplos ilustrativos 1 a 3 es el mismo al 60,0 % en peso, pero el contenido de cada uno del aglutinante y el material conductor es diferente.

(2) Fabricación de una batería de litio

En lugar del electrodo negativo del ejemplo comparativo 1, se usa cada electrodo negativo de los ejemplos ilustrativos 1 a 3, y el resto de las baterías de litio de los ejemplos ilustrativos 1 a 3 se fabrican de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 3

(1) Fabricación de un electrodo negativo

- 5 Se recubre con poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) y Super-P, el colector de corriente de cobre, pero se recubren en seco sin usar un disolvente.

10 Específicamente, sólo se recubre uniformemente con poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) el colector de corriente de cobre que tiene una sección transversal de $1,76 \text{ cm}^2$ y la forma circular (grosor: $10 \text{ }\mu\text{m}$) con la condición de 3 m/min mediante el uso del dispositivo de rasqueta.

15 Sobre el recubrimiento de poli(fluoruro de vinilideno) y Super-P, se cubre sobre el mismo con una lámina de litio (lámina de Li) con un grosor de $20 \text{ }\mu\text{m}$, se prensa con rodillo, y finalmente se calienta a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h en un horno de vacío para curar el PVdF entre el colector de corriente de cobre y la lámina de litio, convirtiéndose de ese modo en una capa adhesiva.

(2) Fabricación de una batería de litio

20 En lugar del electrodo negativo del ejemplo ilustrativo 1, se usa el electrodo negativo del ejemplo comparativo 3, y el resto de la batería recargable de metal de litio se fabrica de la misma manera que en el ejemplo ilustrativo 1.

Ejemplos ilustrativos 4 y 5

(1) Fabricación de un electrodo negativo

25 En lugar del ejemplo comparativo 1 descrito en la tabla 1 siguiente, se usa la composición para formar cada capa adhesiva de los ejemplos ilustrativos 4 y 5, y el resto del electrodo negativo de los ejemplos ilustrativos 4 y 5 se fabrica con el mismo método que el del ejemplo comparativo 1. En detalle, la composición que forma la capa adhesiva de los ejemplos ilustrativos 4 y 5 usa poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante y CNT como material conductor. Sin embargo, el contenido de disolvente en cada composición del $100,0 \%$ en peso de los ejemplos ilustrativos 4 y 5 es el mismo al $60,0 \%$ en peso, pero cada contenido del aglutinante y el material conductor es diferente.

(2) Fabricación de una batería de litio

35 En lugar del electrodo negativo del ejemplo comparativo 1, se usa cada electrodo negativo de los ejemplos ilustrativos 4 y 5, y el resto de cada batería de litio de los ejemplos ilustrativos 4 y 5 se fabrica mediante el mismo método que el del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 4

(1) Fabricación de un electrodo negativo

45 La capa adhesiva no se forma en el electrodo negativo del ejemplo comparativo 4 (es decir, no se aplican el aglutinante y el material conductor), y el electrodo negativo del ejemplo comparativo 4 se fabrica mediante un método de compresión física que está disponible convencional y comercialmente.

50 Específicamente, sobre el colector de corriente de cobre que tiene una sección transversal de $1,76 \text{ cm}^2$ y una forma circular (un grosor de $10 \text{ }\mu\text{m}$), se recubre la lámina de litio (lámina de Li) que tiene un grosor de $20 \text{ }\mu\text{m}$, y luego se prensa con rodillo para prensar el colector de corriente de cobre y la lámina de litio sin la capa adhesiva.

(2) Fabricación de una batería de litio

55 En lugar del electrodo negativo del ejemplo ilustrativo 1, se usa el electrodo negativo del ejemplo comparativo 4, y el resto de la batería de litio del ejemplo comparativo 4 se fabrica mediante el mismo método que el ejemplo ilustrativo 1.

(Tabla 1)

	Componente de la capa adhesiva		Método de formación de la capa adhesiva	Composición para formar la capa adhesiva (peso total de la composición: $100,0 \%$ en peso)		
	aglutinante	material conductor		aglutinante	material conductor	Disolvente (NMP)
Ejemplo comparativo	PVdF	-	en húmedo	$40,0 \%$ en peso	$0,0 \%$ en peso	$60,0 \%$ en peso

1						
Ejemplo ilustrativo 1	PVdF	Super-P	en húmedo	30,0 % en peso	10,0 % en peso	60,0 % en peso
Ejemplo ilustrativo 2	PVdF	Super-P	en húmedo	20,0 % en peso	20,0 % en peso	60,0 % en peso
Ejemplo ilustrativo 3	PVdF	Super-P	en húmedo	10,0 % en peso	30,0 % en peso	60,0 % en peso
Ejemplo ilustrativo 4	PVdF	CNT	en húmedo	20,0 % en peso	30,0 % en peso	60,0 % en peso
Ejemplo ilustrativo 5	PVdF	CNT	en húmedo	10,0 % en peso	30,0 % en peso	60,0 % en peso
Ejemplo comparativo 2	PVdF	-	en seco	100 % en peso	0,0 % en peso	0,0 % en peso
Ejemplo comparativo 3	PVdF	Super-P	en seco	60 % en peso	40 % en peso	0,0 % en peso
Ejemplo comparativo 4	(no se forma una capa adhesiva, es decir, se aplica un aglutinante y un material conductor a un electrodo negativo)					

Ejemplo experimental 1 (medición mediante SEM de la sección transversal de una batería de litio)

5 En la figura 2 se muestra una imagen de SEM de una sección transversal de cada electrodo negativo del ejemplo comparativo 4 y del ejemplo ilustrativo 2.

10 Sin embargo, en el caso del metal de litio, es difícil medir la adherencia del electrodo por separado debido a la alta reactividad con el aire y a la ductilidad. Por tanto, en el estado en que se fabrica cada batería de litio del ejemplo comparativo 4 y el ejemplo ilustrativo 2 y se carga a SOC100, se desmonta la batería y se mide la sección transversal del electrodo negativo mediante SEM.

15 En referencia a la figura 2B, en el caso del ejemplo comparativo 4, puede confirmarse que el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (es decir, la lámina de litio) no se adhieren de manera apropiada, y se genera el espacio entre ellos. En cambio, en referencia a la figura 2A, en el ejemplo ilustrativo 2, puede confirmarse que no se produce el espacio entre el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio y la adhesión se establece bien.

20 Tal adherencia del electrodo negativo es un factor que afecta a la vida útil, a la resistencia interna y similares de la batería de litio. Específicamente, a medida que disminuye la adherencia del electrodo negativo, se genera el espacio entre el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio durante el funcionamiento de la batería de litio que incluye los mismos, se produce resistencia, pudiendo deteriorarse la vida útil de la batería de litio.

25 En el siguiente ejemplo experimental, excepto el ejemplo comparativo 4 en el que la adherencia del electrodo negativo es baja, se forma la capa adhesiva entre el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio, pero los casos se diferencian por el método de formación de los mismos (es decir, los ejemplos ilustrativos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 3).

Ejemplo experimental 2 (evaluación de la característica de vida útil de una batería de litio)

30 En las siguientes condiciones, se lleva a cabo un ciclo de cada batería de litio, y se evalúan las características de la capacidad después del ciclo 30° y la capacidad después del ciclo 100°, en comparación con la capacidad inicial, y los resultados de la evaluación se registran en la tabla 2 a continuación.

35 Carga: 0,1 C, CC/CV, 4,25 V, punto de corte de 1/20 C

Descarga: 0,5 C, CC, punto de corte de 3,0 V

(Tabla 2)

	Retención de capacidad (%)	
	en 30°	en 100°
Ejemplo comparativo 1	96,2	83,8
Ejemplo ilustrativo 1	97,1	85,2
Ejemplo ilustrativo 2	98,3	91,8
Ejemplo ilustrativo 3	97,6	89,2

Ejemplo ilustrativo 4	96,3	87,8
Ejemplo ilustrativo 5	97,2	88,5
Ejemplo comparativo 2	89,5	73,2
Ejemplo comparativo 3	91,3	75,3

Según la tabla 2, puede confirmarse que la retención de capacidad de la batería varía dependiendo de si se usa el material conductor, de la cantidad de uso o de si se cambia el tipo de material conductor. En detalle, en comparación con un caso (ejemplo comparativo 1) que usa solo el aglutinante como componente de la capa adhesiva, la retención de capacidad es excelente después del 100º ciclo de la batería en el caso (ejemplos ilustrativos 1 a 5) de añadir el material conductor, y esto se debe a que el material conductor puede compensar la resistencia debida al aglutinante de la capa adhesiva.

Además, en la tabla 2 también puede confirmarse la diferencia según el método de formación de la capa adhesiva. Específicamente, cuando se comparan los casos que usan el mismo componente de capa adhesiva (por ejemplo, el ejemplo comparativo 1 frente al ejemplo comparativo 2; los ejemplos ilustrativos 1 a 3 frente al ejemplo comparativo 3), en el caso de formar la capa adhesiva mediante el procedimiento en seco en comparación con el procedimiento en húmedo, se confirma que la retención de capacidad de la batería se reduce significativamente.

Se infiere que esto es el resultado del espacio que se genera entre el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (es decir, la lámina de litio) durante el funcionamiento de la batería y la resistencia que se forma como la adherencia de la capa adhesiva formada por el proceso seco en comparación con el húmedo es inferior.

Por otro lado, según el procedimiento en húmedo, es posible recubrir uniformemente el colector de corriente de cobre con el componente de la capa adhesiva debido al disolvente, y como el disolvente se volatiliza en el procedimiento de secado después de comprimir la lámina de litio, la adherencia del colector de corriente de cobre y la lámina de litio se fortalecen a través de la capa adhesiva, así como por la fuerza adhesiva entre los componentes de la capa adhesiva, por lo que puede inferirse que se minimiza el aumento en la resistencia de la batería y es posible un funcionamiento estable.

Por otro lado, en el caso de usar Super-P como material conductor junto con el aglutinante como componente de la capa adhesiva, puede confirmarse que la característica de la batería del ejemplo ilustrativo 2 con la razón en peso del material conductor/el aglutinante como 1, es la mejor y que la retención de capacidad se deteriora parcialmente cuando el contenido de material conductor se reduce (ejemplo ilustrativo 1) y se aumenta (ejemplo ilustrativo 3).

Naturalmente, los ejemplos ilustrativos 1 y 3 también expresan una excelente retención de capacidad como batería de litio. Sin embargo, optimizando la razón en peso del material conductor y el aglutinante como en el ejemplo ilustrativo 2, la capacidad de la batería de litio puede mantenerse hasta en un 91,8 % después de los primeros 100 ciclos en comparación con el principio.

Ejemplo experimental 3 (medición de la resistencia después del 100º ciclo de funcionamiento de una batería de litio)

Antes de evaluar el ejemplo experimental 2 (es decir, antes del ciclo de cada batería) y después de la evaluación (es decir, después de 100 ciclos de cada batería), cada batería se ajusta a SOC100 con un punto de corte de 4,25 V/0,05 C y luego se mide la resistencia. En cada caso, se realizan dos mediciones utilizando un instrumento (EC-lab) usando un método de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y un instrumento Hioki (Hioki 3555 Battery HiTESTER), y se registran en la tabla 3 a continuación.

(Tabla 3)

	Características de resistencia			
	Hioki		EIS (1 Hz)	
	Antes de un ciclo	Después del ciclo 100º	Antes de un ciclo	Después del ciclo 100º
Ejemplo comparativo 1	0,27	0,33	0,51	0,92
Ejemplo ilustrativo 1 Textos eliminados	0,26 Textos eliminados	0,31 Textos eliminados	0,47 Textos eliminados	0,9 Textos eliminados
Ejemplo ilustrativo 2	0,23	0,29	0,4	0,73
Ejemplo ilustrativo 3	0,23	0,3	0,43	0,8
Ejemplo ilustrativo 4	0,25	0,31	0,45	0,87
Ejemplo ilustrativo 5	0,24	0,3	0,45	0,88
Ejemplo comparativo 2	0,35	0,7	0,79	1,53
Ejemplo comparativo	0,31	0,55	0,68	1,33

3				
---	--	--	--	--

También en la tabla 3, puede confirmarse que la característica de resistencia de la batería varía dependiendo de si se usa el material conductor, la cantidad de uso o si se cambia el tipo de material conductor. Específicamente, en comparación con el caso en el que el aglutinante se usa solo como componente de la capa adhesiva (ejemplo comparativo 1), cuando se añade el material conductor (ejemplos ilustrativos 1 a 5), la resistencia inicial de la batería es relativamente baja, y la tasa de aumento de resistencia es relativamente baja, porque el material conductor puede compensar la resistencia debido al aglutinante del componente de la capa adhesiva.

Además, en la tabla 3 también puede confirmarse la diferencia según el método de formación de la capa adhesiva. En detalle, cuando se comparan los casos (por ejemplo, ejemplo comparativo 1 frente a ejemplo comparativo 2; ejemplos ilustrativos 1 a 3 frente a ejemplo comparativo 3) usando el mismo componente de capa adhesiva, en el caso de que se forme la capa adhesiva en seco en comparación con en húmedo, se confirma que la resistencia inicial de la batería y la tasa de aumento de la resistencia aumentan notablemente. Se infiere que esto es el resultado del espacio que se genera entre el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio (es decir, la lámina de litio) durante el funcionamiento de la batería y la resistencia que se forma como la adherencia de la capa adhesiva formada por el procedimiento en seco en comparación con el húmedo es inferior.

Por otro lado, en el caso de usar Super-P como material conductor junto con el aglutinante como componente de la capa adhesiva, puede confirmarse que la resistencia inicial de la batería del ejemplo ilustrativo 2 con la razón en peso del material conductor/aglutinante como 1, es la más baja, y la resistencia inicial y la razón de aumento de resistencia aumentan cuando el contenido de material conductor se reduce (ejemplo ilustrativo 1) y se aumenta (ejemplo ilustrativo 3).

Naturalmente, los ejemplos ilustrativos 1 y 3 también muestran que la resistencia inicial y la resistencia aumentan en un grado adecuado como batería de litio. Sin embargo, optimizando la razón de peso del material conductor y el aglutinante como en el ejemplo ilustrativo 2, la resistencia inicial de la batería puede reducirse adicionalmente y puede mantenerse una resistencia baja incluso después de 100 ciclos.

Aplicabilidad industrial

En una realización a modo de ejemplo, el aglutinante incluido en la capa adhesiva contribuye a mejorar la adherencia entre el colector de corriente negativo y el material activo negativo de la batería de litio. Por consiguiente, el electrodo negativo con adherencia mejorada no sólo puede mejorar la característica de vida útil, la seguridad, etc. de la batería de litio, sino que también puede ayudar a implementar la batería de litio en forma de una batería completamente sólida.

Además, el material conductor incluido en la capa adhesiva contribuye a mejorar la conductividad del electrodo negativo. Por consiguiente, el electrodo negativo con conductividad mejorada reduce la resistencia inicial de la batería y suprime el aumento en la resistencia durante el ciclo.

Aunque esta invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se consideran realizaciones a modo de ejemplo prácticas, debe entenderse que la invención no se limita a las realizaciones divulgadas. Por el contrario, pretende cubrir diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo negativo para una batería de metal de litio que comprende:
5 un colector de corriente negativo;
una capa adhesiva dispuesta sobre una superficie o ambas superficies del colector de corriente negativo y que incluye un aglutinante y un material conductor; y
10 una membrana delgada de metal de litio dispuesta sobre la capa adhesiva,
caracterizado porque la razón en peso del material conductor y el aglutinante en la capa adhesiva es de 0,25 - 4:1.
- 15 2. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el aglutinante incluye poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), derivados del mismo, o mezclas de los mismos.
3. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el material conductor incluye una o una mezcla de dos o más seleccionados de negro de carbono, nanotubos de carbono, grafito natural, grafito artificial y fibra de carbono.
20
4. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la razón de grosor de la capa adhesiva y el colector de corriente negativo es de 1:10-15.
- 25 5. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la razón de grosor de la capa adhesiva y la membrana delgada de metal de litio es de 1:30-40.
6. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el colector de corriente negativo incluye litio o cobre.
- 30 7. Método para fabricar un electrodo negativo para una batería de metal de litio, que comprende las etapas de:
recubrir una superficie o ambas superficies de un colector de corriente negativo con una composición que incluye un aglutinante, un material conductor y un disolvente; y
35 apilar el colector de corriente negativo y una membrana delgada de metal de litio a través de la composición de recubrimiento,
caracterizado porque la razón en peso del material conductor y el aglutinante en la capa adhesiva es de 0,25 - 4:1.
40
8. Método según la reivindicación 7, en el que la composición incluye del 5 al 40 % en peso del aglutinante basado en la composición total.
9. Método según la reivindicación 7, en el que la composición incluye del 5 al 40 % en peso del material conductor basado en la composición total.
45
10. Método según la reivindicación 7, en el que en la etapa de recubrimiento se recubre una superficie o ambas superficies del colector de corriente negativo con de 0,005 a 0,01 g/cm² de la composición.
- 50 11. Método según la reivindicación 7, que comprende además secar la composición de recubrimiento antes de la etapa de apilar el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio.
12. Método según la reivindicación 7, que comprende además la etapa de comprimir el colector de corriente negativo y la membrana delgada de metal de litio apilados después de la etapa de apilamiento.
55
13. Método según la reivindicación 12, en el que la compresión se realiza aplicando calor, presión, o ambos.
14. Batería de litio que comprende:
60 el electrodo negativo según la reivindicación 1;
un electrolito; y
un electrodo positivo.
65

FIG. 1

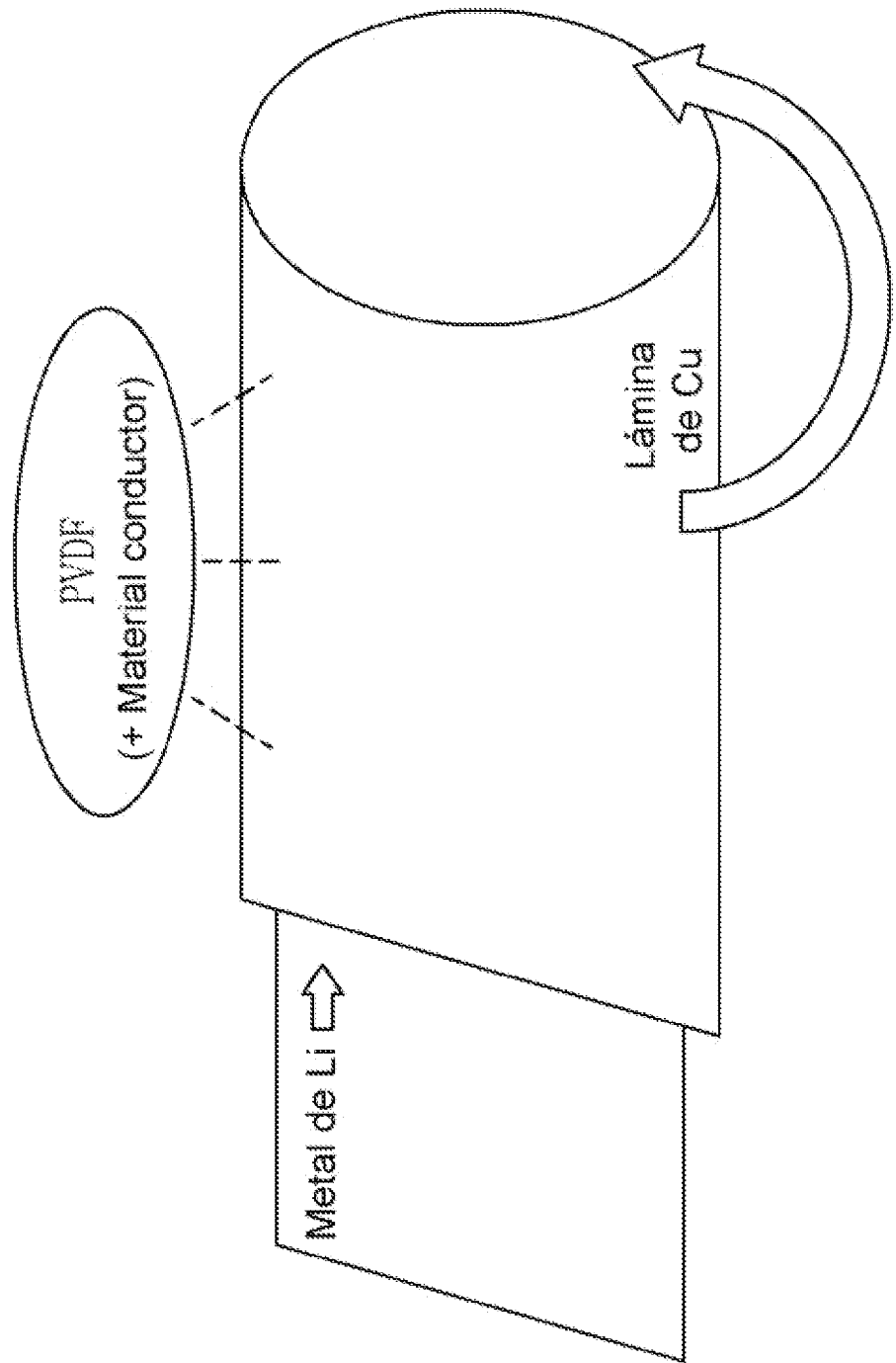


FIG. 2A

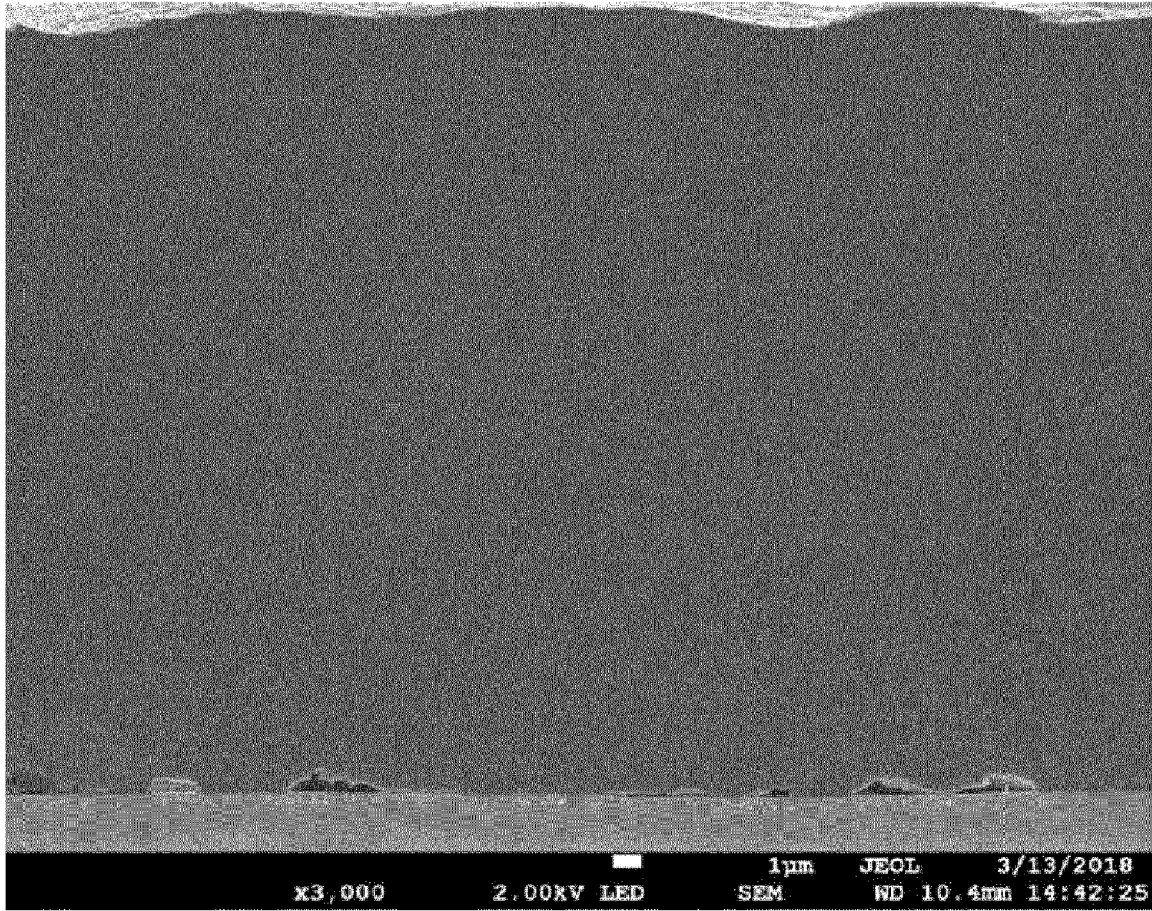


FIG. 2B

