

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 582**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)
H01M 50/124 (2011.01)
H01M 50/14 (2011.01)
H01M 50/121 (2011.01)
H01M 50/586 (2011.01)
H01M 50/56 (2011.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2019 PCT/KR2019/005432**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2019 WO19216622**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2019 E 19799540 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024 EP 3703149**

54 Título: **Carcasa para batería secundaria de metal de litio, batería secundaria de metal de litio que comprende la misma, método para fabricar la misma**

30 Prioridad:

08.05.2018 KR 20180052652

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YUN, HYUN-WOONG;
YOON, JONG-KEON y
CHOI, HYUN-JUN**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 978 582 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

Carcasa para batería secundaria de metal de litio, batería secundaria de metal de litio que comprende la misma, método para fabricar la misma

5

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a una carcasa para una batería secundaria de metal de litio, a una batería secundaria de metal de litio que incluye la misma, y a un método para fabricar la misma.

10

Antecedentes de la técnica

Recientemente, se ha prestado cada vez más atención a la tecnología de almacenamiento de energía. Los esfuerzos de investigación y desarrollo de dispositivos electroquímicos se han ido actualizando cada vez más, a medida que la aplicación de la tecnología de almacenamiento de energía se ha extendido a la energía para teléfonos móviles, videocámaras y ordenadores portátiles e incluso a la energía para vehículos eléctricos. En este contexto, los dispositivos electroquímicos han sido los más destacados. Entre tales dispositivos electroquímicos se ha centrado el desarrollo de baterías secundarias recargables. Más recientemente, se han realizado estudios activos sobre el diseño de un nuevo electrodo y una nueva batería para mejorar la densidad de capacidad y la energía específica en el desarrollo de tales baterías.

15

20

Entre las baterías secundarias disponibles comercialmente, se han destacado las baterías secundarias de litio desarrolladas a principios de la década de 1990, ya que tienen una tensión de funcionamiento mayor y una densidad de energía significativamente mayor en comparación con las baterías convencionales, tales como Ni-MH, Ni-Cd y baterías de ácido sulfúrico-plomo usando un electrolito acuoso.

25

Como material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio de este tipo, se han usado metal de litio, un material carbonoso, silicio, o similares. Particularmente, una batería usando metal de litio como material activo de electrodo negativo se denomina batería secundaria de metal de litio. Una batería secundaria de metal de litio de este tipo es ventajosa porque puede obtenerse la mayor densidad de energía. Por tanto, se han realizado estudios continuos sobre baterías secundarias de metal de litio.

30

Sin embargo, el metal de litio usado como material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de metal de litio tiene una ductilidad suave y una baja capacidad de liberación. Por tanto, cuando un elemento de penetración insertado desde el exterior desde el exterior penetra a través de una batería durante el uso de la misma (es decir, cuando se lleva a cabo una prueba de seguridad frente a clavo), puede producirse ignición o puede generarse un cortocircuito. Por tanto, una batería secundaria de metal de litio es problemática porque muestra deficiente seguridad frente a clavo en comparación con una batería de iones de litio que incluye generalmente grafito usado como material activo de electrodo negativo.

35

40

El documento JP 2010 073595 A tiene por objeto proporcionar una batería secundaria de electrolito no acuoso que tenga una respuesta más rápida a un cambio de presión interna de la batería debido a sobrecarga o similares e impedir de manera eficaz la fuga térmica, sin afectar de manera adversa a las características de la batería. El documento sugiere usar un material de núcleo con un constituyente ignífugo que incluye una microcápsula sensible a la presión con un material de pared "a" recubierto para electrodepositarse en una pared interior de una lata de batería. La microcápsula descarga el constituyente ignífugo en el caso en el que un grosor de batería se cambie a una tasa del 5 % o más.

45

El documento US 2012/114990 A1 describe una batería secundaria, un módulo de batería y un bloque de baterías en el que un material blindado está dispuesto en el interior y/o el exterior de una parte exterior para mejorar la seguridad de la batería secundaria, el módulo de batería y el bloque de baterías.

50

El documento US 2016/276632 A1 describe una celda de batería configurada de modo que un conjunto de electrodos, que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, se monta en una parte de recepción formada en una carcasa de batería, un terminal de electrodo positivo y un terminal de electrodo negativo que sobresalen de al menos un lado del conjunto de electrodos, y se proporciona un material aislante entre el conjunto de electrodos y la carcasa de batería.

55

Divulgación

60

Problema técnico

La presente divulgación se diseña para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por tanto, la presente divulgación se refiere a proporcionar una carcasa para una batería secundaria de metal de litio que tiene excelente seguridad frente a clavo, una batería secundaria de metal de litio que incluye la misma, y un método para fabricar la misma.

65

La presente divulgación también se refiere a proporcionar una batería secundaria de metal de litio que tiene capacidad de liberación mejorada a un elemento de penetración insertado desde el exterior.

5 Además, la presente divulgación se refiere a proporcionar una batería secundaria de metal de litio en la que se impide un cortocircuito.

Se entenderá fácilmente que los objetos y las ventajas de la presente divulgación pueden realizarse mediante los medios mostrados en las reivindicaciones adjuntas y combinaciones de las mismas.

10

Solución técnica

En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona una carcasa para una batería secundaria de metal de litio capaz de resolver los problemas técnicos mencionados anteriormente.

15

Según la presente divulgación, se proporciona una carcasa para una batería secundaria de metal de litio que incluye: un material de carcasa de batería; al menos una cápsula liberable unida al menos parcial o totalmente a la superficie interior del material de carcasa para cubrir la superficie interior del material de carcasa; y una disolución de liberación soportada en la cápsula liberable,

20

en la que la cápsula liberable incluye una película de recubrimiento de cápsula y un espacio interior de cápsula rodeado con la película de recubrimiento de cápsula,

la disolución de liberación está soportada en el espacio interior de cápsula, y

25

la disolución de liberación incluye un agente de liberación y un disolvente;

en la que el agente de liberación comprende uno seleccionado del grupo que consiste en una resina de acetato de vinilo, una resina de cloruro de vinilo, una resina de uretano, una resina de caucho clorada, una resina de ácido ftálico, una resina alquídica, una resina epoxídica, una resina fenólica, una resina de melanina, una resina acrílica, una resina fluorada, una resina de silicona, una resina de acrilato metálico, una resina de colofonia, y una mezcla de dos o más de ellas;

30

el agente de liberación está presente en una cantidad del 0,1-80 % en peso basado en el peso total de la disolución de liberación; y

35

la cápsula liberable comprende una resina polimérica como componente de película de recubrimiento de cápsula, y la película de recubrimiento de cápsula se rompe mediante un elemento de penetración insertado desde el exterior de la carcasa de modo que se descarga la disolución de liberación contenida en el espacio interior de cápsula.

40

Las realizaciones adicionales de la presente invención se definen en las reivindicaciones adjuntas.

Efectos ventajosos

45 La carcasa para una batería secundaria de metal de litio según la presente divulgación incluye una cápsula liberable sobre la superficie interior de un material de carcasa y, por tanto, el electrodo negativo de metal de litio puede tener una capacidad de liberación mejorada a un elemento de penetración insertado desde el exterior, cuando el elemento de penetración penetra a través de la parte interior del conjunto de electrodos.

50 Además, puesto que la capacidad de liberación del metal de litio al elemento de penetración se aumenta gracias a la cápsula liberable, es posible proporcionar una batería secundaria de metal de litio que tiene un rendimiento mejorado en una prueba de seguridad frente a clavo.

55 Además, puesto que el agente de liberación está contenido en la cápsula liberable, es posible proporcionar una batería secundaria de metal de litio que tenga alta estabilidad térmica.

Puesto que la carcasa para una batería secundaria de metal de litio según la presente divulgación incluye la cápsula liberable, es posible impedir un cortocircuito de la batería secundaria de metal de litio.

60 Puesto que la batería secundaria de metal de litio según la presente divulgación usa metal de litio como material de electrodo negativo, es posible proporcionar una alta densidad de energía. Además, la pérdida de metal de litio provocada por la adhesión a un clavo disminuye durante una prueba de seguridad frente a clavo y, por tanto, es posible proporcionar mayor densidad de energía en comparación con la batería secundaria de metal de litio convencional.

65

Puesto que la batería secundaria de metal de litio según la presente divulgación incluye la cápsula liberable sobre la

superficie interior del material de carcasa, es posible proporcionar una batería secundaria de metal de litio en la que la cápsula liberable no afecta al rendimiento de celda.

Descripción de los dibujos

5 La figura 1 es una vista en sección esquemática que ilustra la batería secundaria de metal de litio según el ejemplo comparativo.

10 La figura 2 es una vista en sección esquemática que ilustra la batería secundaria de metal de litio según el ejemplo comparativo, después de someterla a una prueba de seguridad frente a clavo.

La figura 3 es una vista en sección esquemática que ilustra la batería secundaria de metal de litio según una realización de la presente divulgación.

15 La figura 4 es una vista en sección esquemática que ilustra la batería secundaria de metal de litio según una realización de la presente divulgación, después de someterla a una prueba de seguridad frente a clavo.

La figura 5 es una vista esquemática que ilustra la cápsula liberable según la presente divulgación.

20 Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle realizaciones preferidas de la presente divulgación. Debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a los significados generales y de diccionario, sino interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio de que se permite al inventor definir los términos de manera apropiada para la mejor explicación.

A continuación en el presente documento, se explicará con detalle la presente divulgación.

30 La presente divulgación se refiere a una carcasa para una batería secundaria de metal de litio, a una batería secundaria de metal de litio que incluye la misma, y a un método para fabricar la misma.

Una batería que usa metal de litio como electrodo negativo se denomina batería secundaria de metal de litio. Una batería secundaria de metal de litio de este tipo es ventajosa porque puede proporcionar alta densidad de energía. Sin embargo, la batería secundaria de metal de litio es problemática porque muestra menor seguridad frente a clavo en comparación con el grafito usado convencionalmente como material activo de electrodo negativo. Esto es porque el metal de litio tiene ductilidad suave y, por tanto, tiene baja capacidad de liberación a un elemento de penetración que penetra a través de la parte interior de un conjunto de electrodos. Particularmente, el metal de litio se inserta en una capa de material activo de electrodo negativo y/o el conjunto de electrodos, mientras que se une a la superficie de un clavo que penetra a través de la parte interior del conjunto de electrodos, durante una prueba de seguridad frente a clavo. El metal de litio insertado puede estar en contacto con un electrodo positivo. Puesto que el metal de litio tiene alta conductividad, puede generarse un cortocircuito debido al contacto directo entre el metal de litio y el electrodo positivo, conduciendo a ignición.

45 Para resolver el problema mencionado anteriormente, se usa una cápsula liberable según la presente divulgación.

Particularmente, el problema mencionado anteriormente se resuelve cubriendo la superficie interior del material de carcasa de una carcasa para una batería secundaria de metal de litio con una cápsula liberable. Por tanto, según la presente divulgación, cuando un elemento de penetración se inserta desde el exterior en la capa de material activo de electrodo negativo y/o el conjunto de electrodos, en el caso de una batería secundaria de metal de litio, es posible mejorar tal capacidad de liberación baja de un electrodo negativo de metal de litio en el elemento de penetración insertado. Como resultado, es posible proporcionar una batería secundaria de metal de litio con seguridad frente a clavo mejorada. Además, es posible proporcionar una batería secundaria de metal de litio en la que se impide un cortocircuito.

55 Tal como se usa en el presente documento, "capacidad de liberación" significa cómo de fácilmente puede descargarse el metal de litio de un elemento de penetración, cuando el elemento de penetración se inserta desde el exterior en una capa de material activo de electrodo negativo y/o el conjunto de electrodos.

60 Por ejemplo, el metal de litio es un metal que tiene baja capacidad de liberación de modo que puede unirse a la superficie de un elemento de penetración con facilidad y puede no desprenderse fácilmente del mismo. Por tanto, en el caso de una batería secundaria de metal de litio que usa una cápsula no liberable, el metal de litio se une a la superficie del elemento de penetración insertado y penetra a través de la parte interior de una capa de material activo de electrodo negativo y/o el conjunto de electrodos junto con el elemento de penetración, provocando de ese modo un cortocircuito. Esto se muestra en las figuras 1 y 2 esquemáticamente. Las figuras 1 y 2 son vistas esquemáticas que ilustran un clavo (elemento de penetración) antes y después de penetrar a través de la batería

secundaria de metal de litio según el ejemplo comparativo. Tal como se muestra en las figuras 1 y 2, el metal 10 de litio que tiene ductilidad suave se une a la superficie del clavo que penetra a través de la batería y se mueve junto al elemento 101 de penetración, cuando se usa una cápsula no liberable. Por tanto, el metal de litio puede estar en contacto directo con un electrodo positivo para provocar un cortocircuito.

5 Por otro lado, el agente de liberación según la presente divulgación es un material que tiene alta capacidad de liberación a un elemento de penetración y muestra menor fuerza de fricción contra la superficie del elemento de penetración. Por tanto, en la batería secundaria de metal de litio que incluye la cápsula liberable según la presente divulgación, el metal de litio puede desprenderse fácilmente de la superficie del elemento de penetración insertado.
10 Dicho de otro modo, se mejora la capacidad de liberación. Por tanto, según la presente divulgación, es posible impedir un cortocircuito provocado por el contacto entre el metal de litio y un electrodo positivo y proporcionar una batería secundaria de metal de litio con seguridad mejorada.

15 Para resolver los problemas técnicos mencionados anteriormente, se proporciona una carcasa para una batería secundaria de metal de litio que incluye: un material de carcasa de batería; al menos una cápsula liberable unida al menos parcial o totalmente a la superficie interior del material de carcasa para cubrir la superficie interior del material de carcasa; y una disolución de liberación soportada en la cápsula liberable.

20 Según la presente divulgación, la carcasa para una batería secundaria de metal de litio incluye una cápsula liberable unida al menos parcial o totalmente a la superficie interior del material de carcasa de batería.

La cápsula liberable puede ser una pluralidad de cápsulas.

25 Además, la película de recubrimiento liberable que incluye la cápsula liberable puede formar una estructura dispuesta en capas.

30 La cápsula liberable incluye una película de recubrimiento de cápsula y un espacio interior de cápsula rodeado con la película de recubrimiento de cápsula, la disolución de liberación está soportada en el espacio interior de cápsula, y la disolución de liberación incluye un agente de liberación y un disolvente.

A continuación en el presente documento, se explicará con detalle la presente divulgación con referencia a las figuras 3-5.

35 Las figuras 3 y 4 son vistas esquemáticas que ilustran una batería secundaria de metal de litio que incluye una cápsula 40 liberable, antes y después de que un elemento 101 de penetración penetre a través de la batería. En la batería secundaria de metal de litio que incluye una cápsula 40 liberable, la cápsula liberable se rompe mientras que un clavo penetra a través de la batería. Luego, la disolución de liberación descargada de la cápsula de liberación rota se une al elemento 101 de penetración. Por tanto, el metal de litio que tiene ductilidad suave no se une al elemento 101 de penetración de modo que el electrodo negativo de metal de litio puede no estar en contacto directo con un electrodo positivo, impidiendo de ese modo un cortocircuito.

40 La figura 5 es una vista esquemática que ilustra la cápsula 40 liberable. Más particularmente, la figura 5 ilustra una película 41 de recubrimiento de cápsula y una disolución 42 de liberación soportada en el espacio interior de la cápsula rodeada con la película 41 de recubrimiento de cápsula.

45 Según la presente divulgación, la cápsula liberable impide que el metal de litio se una a un elemento de penetración, cuando el elemento de penetración penetra a través de la parte interior de una capa de material activo de electrodo negativo y/o el conjunto de electrodos. Dicho de otro modo, según una realización de la presente divulgación, la cápsula liberable permite que el metal de litio se libere fácilmente del elemento de penetración insertado desde el exterior, mientras que se impide que el metal de litio se una fácilmente al elemento de penetración. Dicho de otro modo, según la presente divulgación, la cápsula liberable funciona como barrera entre el metal de litio y el elemento de penetración y, por tanto, impide un cortocircuito provocado por el contacto entre el metal de litio o un conductor y un electrodo positivo. Además, la cápsula liberable reduce la fricción entre el metal de litio y el elemento de penetración. Por tanto, se impide que el metal de litio se una a la superficie del elemento de penetración. Dicho de otro modo, la presente divulgación se caracteriza porque la cápsula liberable se usa para aumentar la capacidad de liberación al material externo insertado en una batería secundaria de metal de litio. Como resultado, se disminuye la fuerza de desprendimiento o la adhesión entre el metal de litio y el elemento de penetración.

50 Según la presente divulgación, el uso de la cápsula liberable puede impedir que el metal de litio se inserte en una batería junto con el elemento de penetración insertado en la batería. Por tanto, es posible impedir un cortocircuito y reducir la posibilidad de ignición.

55 Según la presente divulgación, la película de recubrimiento liberable se une al menos parcial o totalmente a la superficie interior del material de carcasa de batería para cubrir la superficie interior del material de carcasa.

60 Según una realización de la presente divulgación, la película de recubrimiento liberable puede incluir al menos una

cápsula liberable en la que está soportada la disolución de liberación.

5 Según la presente divulgación, la cápsula liberable está posicionada sobre la superficie interior del material de carcasa de batería. Dicho de otro modo, la cápsula liberable no está en contacto directo con el conjunto de electrodos que incluye el electrodo negativo de metal de litio de modo que puede no afectar al rendimiento de batería.

10 La cápsula liberable incluye una película de recubrimiento de cápsula y un espacio interior de cápsula rodeado con la película de recubrimiento de cápsula.

15 Particularmente, la parte interior de la cápsula incluye la disolución de liberación en el espacio interior rodeado con la película de recubrimiento de cápsula. Cuando la película de recubrimiento de cápsula de la cápsula liberable se rompe mediante el elemento de penetración insertado desde el exterior, se descarga el agente de liberación soportado en la parte interior de la cápsula.

20 Según una realización de la presente divulgación, la película de recubrimiento liberable puede incluir al menos una cápsula liberable. La cápsula liberable puede unirse al interior (superficie interior) del material de carcasa de batería.

25 Según una realización de la presente divulgación, la cápsula liberable puede tener un tamaño de 0,1-100 μm .

30 Según una realización de la presente divulgación, la cápsula liberable puede tener cualquier forma seleccionada de tipo espuma, de tipo soportado y de tipo bolsa. La cápsula liberable puede estar absorbida en o soportada en un tipo espuma, tipo matriz o tipo bolsa. El tipo matriz puede incluir una disolución de liberación soportada en un soporte poroso.

35 Según la presente divulgación, el método para preparar una cápsula liberable no está particularmente limitado, siempre que permita la preparación de cápsulas en las que está soportado un agente de liberación. Según una realización de la presente divulgación, la película de recubrimiento de cápsula puede prepararse dispersando un agente de liberación en una disolución orgánica a través de un procedimiento de emulsionamiento y llevar a cabo la polimerización sobre la superficie oleosa de la misma. En el presente documento, la polimerización puede llevarse a cabo usando un procedimiento de polimerización interfacial, procedimiento de polimerización *in situ*, un procedimiento de coacervación, o similares.

40 La película de recubrimiento de cápsula se rompe mediante el elemento de penetración insertado desde el exterior. Cuando se rompe la película de recubrimiento de cápsula, pueden descargarse el agente de liberación y el disolvente soportados en la parte interior de la cápsula.

45 Según una realización de la presente divulgación, la película de recubrimiento de cápsula puede romperse bajo una presión de 25 psi o más. La presión puede determinarse usando una lámina sensible a la presión (Fuji Image Tech. Co.).

50 Las condiciones particulares bajo las que se rompe la película de recubrimiento liberable pueden controlarse mediante las propiedades físicas o el tamaño molecular de los componentes, y puede ajustarse opcionalmente mediante el método de preparación.

55 La película de recubrimiento de cápsula incluye una resina polimérica como componente de película de recubrimiento de cápsula.

60 Según una realización de la presente divulgación, la resina polimérica puede incluir al menos uno de poliolefina, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, poliétersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno) y polietileno-naftaleno, o una mezcla de dos o más de ellos.

65 Según una realización de la presente divulgación, la película de recubrimiento de cápsula puede tener un grosor variable dependiendo de los componentes de película de recubrimiento de cápsula.

La cápsula liberable incluye una disolución de liberación soportada en el espacio interior de la cápsula.

60 La disolución de liberación incluye un agente de liberación y un disolvente.

65 El agente de liberación se descarga de la parte interior de la cápsula, cuando el elemento de penetración penetra a través de la parte interior de la capa de material activo de electrodo negativo y/o el conjunto de electrodos que incluye el mismo y se rompe la película de recubrimiento de cápsula. El agente de liberación descargado se une a la superficie del elemento de penetración para ayudar al metal de litio en el electrodo negativo de metal de litio a no unirse al elemento de penetración.

5 El agente de liberación comprende uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en una resina de acetato de vinilo, una resina de cloruro de vinilo, una resina de uretano, una resina de caucho clorada, una resina de ácido ftálico, una resina alquídica, una resina epoxídica, una resina fenólica, una resina de melanina, una resina acrílica, una resina fluorada, una resina de silicona, una resina de acrilato metálico, una resina de colofonia o una mezcla de dos o más de ellos.

10 El agente de liberación de resina fluorada disponible comercialmente que puede usarse según la presente divulgación puede incluir OPTOOL DSX o OPTOOL AES disponibles de Daikin Co.; KY130 o KY108 disponibles de Shinetsu Co.; Fluoro Surf FG-5020 disponible de Fluoro Technology Co.; Dow 2634 disponible de Dow Co., o similares. Particularmente, como agente de liberación de resina fluorada, puede usarse OPTOOL DSX que tiene excelente capacidad de liberación y propiedad de lubricación de superficie. OPTOOL DSX incluye un enlace fuerte carbono (C)-flúor (F) en su estructura molecular y, por tanto, es estable. Además, muestra excelentes efectos en cuanto a propiedad no adhesiva, baja propiedad de fricción, durabilidad, o similares, puesto que no muestra capacidad de unión con la otra sustancia.

15 La resina fluorada tiene alta estabilidad térmica, puesto que el propio compuesto fluorado tiene resistencia a la llama y, por tanto, puede retrasar la temperatura de ignición más.

20 Cualquier disolvente puede usarse sin limitación particular, siempre que el agente de liberación puede dispersarse o disolverse en el mismo y no afecte al rendimiento de un conjunto de electrodos.

Según una realización de la presente divulgación, el disolvente puede ser un disolvente orgánico.

25 Según una realización de la presente divulgación, el disolvente orgánico puede ser 1-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida, acetonitrilo, dimetilsulfóxido o una mezcla de dos o más de ellos.

Según una realización de la presente divulgación, el disolvente puede ser un líquido a base de fluorocarbono.

30 El líquido a base de fluorocarbono es un compuesto de hidrocarburo del que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de flúor. Los ejemplos no limitativos del líquido a base de fluorocarbono puede incluir perfluoropentano, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano, perfluorometilciclohexano, perfluorotripropilamina, perfluorotributilamina, perfluorotriamilamina, perfluorotripentilamina, perfluorotrihexilamina, perfluoro-N-metilpirrolidina, perfluoro-1,2-bis(trifluorometil)hexafluorociclobutano, perfluoro-2-butiltetrahidrofurano, perfluorotrimetilamina, perfluorodibutil éter o una mezcla de dos o más de ellos.

35 El agente de liberación se usa en una cantidad del 0,1-80 % en peso basado en el peso total de la disolución de liberación.

40 Dentro del intervalo definido anteriormente, el agente de liberación puede usarse en una cantidad del 80 % en peso o menos, el 55 % en peso o menos, o el 50 % en peso o menos. Por ejemplo, el agente de liberación puede usarse en una cantidad del 0,1-55 % en peso, el 0,1-50 % en peso, o el 20-30 % en peso, basado en el peso total de la disolución de liberación.

45 Dentro del intervalo definido anteriormente de contenido de agente de liberación, el agente de liberación no tiene una viscosidad excesivamente alta y, por tanto, puede unirse fácilmente a un elemento de penetración, proporcionando de ese modo excelentes efectos de impedir un cortocircuito y retrasar la ignición.

50 Según la presente divulgación, "elemento de penetración" significa un objeto similar a una aguja o similar a una varilla que puede penetrar a través de la parte interior de una capa de material activo de electrodo negativo y/o el conjunto de electrodos.

Según una realización de la presente divulgación, el elemento de penetración puede ser un conductor o un aislante.

55 Según una realización de la presente divulgación, no hay limitación particular en la forma o el material del elemento de penetración. Sin embargo, cuando el elemento de penetración es un conductor, el elemento de penetración conductor puede insertarse en la parte interior de una capa de material activo de electrodo negativo y/o el conjunto de electrodos y puede estar en contacto con ambos electrodos para permitir la aplicación de corriente eléctrica, dando como resultado un cortocircuito. Además, cuando el elemento de penetración es un aislante, el metal de litio del electrodo negativo en una batería secundaria de metal de litio puede unirse a la superficie del aislante insertado, y luego el elemento de penetración aislante al que se une el metal de litio puede provocar la aplicación de corriente eléctrica entre ambos electrodos.

60 El material de carcasa de batería puede seleccionarse de manera adecuada dependiendo de la forma de un conjunto de electrodos y el uso de una batería.

65 Según una realización de la presente divulgación, cuando el material de carcasa es de tipo bolsa, puede usarse una

bolsa de material laminado de aluminio que incluye una capa de aluminio. Además, la porción de abertura de la bolsa de material laminado de aluminio puede sellarse mediante soldadura en caliente o fusión en caliente, después de inyectar un electrolito.

5 En otro aspecto de la presente divulgación, se proporcionar una batería secundaria de metal de litio que incluye la carcasa descrita anteriormente para una batería de metal de litio. La batería secundaria de metal de litio incluye:

una carcasa de batería; y

10 un conjunto de electrodos recibido en la carcasa de batería,

en la que el conjunto de electrodos incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, el electrodo negativo incluye el metal de litio como material activo de electrodo negativo, y la carcasa de batería es la carcasa descrita anteriormente para una batería secundaria de metal de litio.

15 Según una realización de la presente divulgación, el electrodo negativo puede incluir un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre la superficie del colector de corriente de electrodo negativo.

20 Según una realización de la presente divulgación, el colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado, siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería y tenga conductividad. Los ejemplos particulares del colector de corriente de electrodo negativo pueden incluir cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata, aleación de aluminio-cadmio, o similares. El colector de corriente de electrodo negativo puede tener diversas formas, tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma y un cuerpo de velo no tejido, y pueden formarse irregularidades superficiales finas sobre la superficie del mismo o no.

25 Según una realización de la presente divulgación, la capa de material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno de lámina de metal, aleación de metal y polvo de metal.

30 El material activo de electrodo negativo incluye metal de litio, y puede incluir además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una aleación de litio, un óxido compuesto de litio-metal, óxido compuesto de titanio litiado (LTO), grafito, carbono blando, carbono duro y una combinación de los mismos, o una mezcla de dos o más de ellos. En el presente documento, la aleación de litio incluye un elemento capaz de formar aleación con litio, y el elemento capaz de formar aleación con litio puede incluir Si, Sn, C, Pt, Ir, Ni, Cu, Ti, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al o una aleación de los mismos.

35 La capa de material activo de electrodo negativo puede tener un grosor de 5-40 μm . Según una realización de la presente divulgación, el límite inferior del material activo de electrodo negativo grosor puede ser de 5 μm , 7 μm , 10 μm o más, y el límite superior del material activo de electrodo negativo grosor puede ser de 40 μm , 30 μm , 20 μm o menos. Dentro del intervalo definido anteriormente, puede difundirse el ion de litio suficientemente en la capa de material activo de electrodo negativo. Además, dentro del intervalo definido anteriormente, la capa de material activo de electrodo negativo puede soportarse por el colector de corriente de electrodo negativo y el problema de una disminución de la densidad de energía por volumen del electrodo negativo es insignificante.

40 Según una realización de la presente divulgación, la capa de material activo de electrodo negativo puede obtenerse mediante recubrimiento, unión, prensado o deposición de una lámina de metal sobre un colector de corriente de electrodo negativo plano. Por otra parte, la capa de material activo de electrodo negativo puede obtenerse aplicando un polvo de metal sobre un colector de corriente. Mientras tanto, la capa de material activo de electrodo negativo puede incluir una lámina de metal o aleación de metal sola sin ningún colector de corriente. Según una realización de la presente divulgación, la capa de material activo de electrodo negativo puede obtenerse mediante unión física o prensado de un metal de litio a un colector de corriente. Según una realización de la presente divulgación, la capa de material activo de electrodo negativo puede obtenerse mediante electrodeposición o deposición química en fase vapor de metal de litio sobre un colector de corriente.

45 Según una realización de la presente divulgación, el electrodo positivo no está particularmente limitado, y puede obtenerse permitiendo que un material activo de electrodo positivo se una a un colector de corriente de electrodo positivo mediante el método generalmente conocido en la técnica. Los ejemplos no limitativos del material activo de electrodo positivo incluyen materiales activos de electrodo positivo convencionales que puede usarse en un electrodo positivo de un dispositivo electroquímico convencional. Particularmente, es posible usar un óxido de litio-manganeso, óxido de litio-cobalto, óxido litio-níquel, óxido de litio-hierro o un óxido compuesto de litio que incluye una combinación de los mismos.

50 El separador que puede usarse para la batería secundaria de metal de litio según la presente divulgación no está particularmente limitado, siempre que sea una película de aislamiento mediante la cual el electrodo negativo y el

electrodo positivo están eléctricamente aislados entre sí. Según una realización de la presente divulgación, el separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y puede ser una película de aislamiento delgada que tenga alta permeabilidad a los iones y resistencia mecánica. En general, el separador puede tener un diámetro de poro de 0,01-10 μm y un grosor de 5-300 μm . Los ejemplos particulares del separador incluyen láminas o velos no tejidos fabricados de polímeros olefínicos, tales como polietileno o polipropileno que tienen resistencia química e hidrofobicidad, fibras de vidrio o polietileno, o similares.

Según una realización de la presente divulgación, el separador puede tener una capa porosa de recubrimiento que incluye partículas inorgánicas unidas entre sí mediante un polímero aglutinante orgánico, sobre al menos una superficie del sustrato polimérico poroso. El separador que incluye una capa porosa de recubrimiento de este tipo puede proporcionar una resistencia al calor aumentada.

Según una realización de la presente divulgación, puede usarse cualquier sustrato polimérico poroso, siempre que sea un sustrato polimérico poroso plano usado para un dispositivo electroquímico. Por ejemplo, puede usarse una película de aislamiento delgada que tiene alta permeabilidad a los iones y resistencia mecánica, un diámetro de poro de 0,01-10 μm y un grosor de 5-300 μm . Por ejemplo, puede usarse una película polimérica porosa fabricada de un polímero poliolefínico, tal como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno o copolímero de etileno/metacrilato sola o en forma de un material laminado. Además, pueden usarse velos no tejidos porosos convencionales, tales como los fabricados de fibras de vidrio o fibras de poli(tereftalato de etileno) de alto punto de fusión. Sin embargo, el alcance de la presente divulgación no se limita a las mismas.

Según una realización de la presente divulgación, no hay ninguna limitación particular en las partículas inorgánicas, siempre que sean electroquímicamente estables.

Dicho de otro modo, no hay ninguna limitación particular en las partículas inorgánicas que pueden usarse en el presente documento, siempre que no provoquen oxidación y/o reducción en el intervalo (por ejemplo, 0-5 V basándose en Li/Li^+) de tensión de funcionamiento de un dispositivo electroquímico aplicable. Particularmente, cuando se usan las partículas inorgánicas que tienen una alta constante dieléctrica, es posible mejorar la conductividad iónica de un electrolito aumentando el grado de disociación de una sal de electrolito, tal como una sal de litio, en un electrolito líquido.

Por los motivos mencionados anteriormente, las partículas inorgánicas pueden ser partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más, preferiblemente 10 o más. Los ejemplos no limitativos de las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más pueden incluir BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, donde $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , TiO_2 o una mezcla de los mismos.

Además, pueden usarse partículas inorgánicas que tienen capacidad de transporte de iones de litio, es decir, partículas inorgánicas que contienen un elemento de litio y no almacenan litio, pero transportan iones de litio. Los ejemplos no limitativos de las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transporte de iones de litio pueden incluir fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio-titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio-aluminio-titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($1 < x < 4$, $0 < y < 13$), tal como $14\text{Li}_2\text{O-9Al}_2\text{O}_3\text{-38TiO}_2\text{-39P}_2\text{O}_5$, titanato de litio-lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiofosfato de litio-germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), tal como $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$, nitrato de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), tal como Li_3N , vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), tal como $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, vidrio a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), tal como $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, o una mezcla de los mismos.

Además, no hay ninguna limitación particular en el diámetro de partícula promedio de las partículas inorgánicas. Sin embargo, las partículas inorgánicas preferiblemente tienen un diámetro de partícula promedio de 0,001-10 μm para formar una capa de recubrimiento con un grosor uniforme y proporcionar una porosidad adecuada. Cuando las partículas inorgánicas tienen un diámetro de partícula promedio de menos de 0,001 μm , pueden mostrar una baja dispersibilidad. Cuando las partículas inorgánicas tienen un diámetro de partícula promedio mayor de 10 μm , la capa de recubrimiento resultante puede tener un grosor aumentado.

Como polímero aglutinante, puede usarse un polímero usado convencionalmente para formar una capa porosa de recubrimiento. Particularmente, puede usarse un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de -200 a 200 $^\circ\text{C}$. Esto es porque un polímero de este tipo puede mejorar las propiedades mecánicas, tales como flexibilidad y elasticidad, de la capa porosa de recubrimiento formada finalmente. Un polímero aglutinante de este tipo funciona como aglutinante que conecta y fija de manera estable las partículas inorgánicas entre sí y, por tanto, contribuye a la prevención de la degradación de las propiedades mecánicas de un separador que tiene una capa porosa de recubrimiento.

Además, no se requiere esencialmente para el polímero aglutinante tener conductividad iónica. Sin embargo, cuando se usa un polímero que tiene conductividad iónica, es posible mejorar adicionalmente el rendimiento de un

dispositivo electroquímico. Por tanto, puede usarse un polímero aglutinante que tiene una constante dieléctrica tal alta como sea posible. De hecho, puesto que el grado de disociación de una sal en un electrolito depende de la constante dieléctrica del disolvente para el electrolito, un polímero aglutinante que tenga una constante dieléctrica mayor puede mejorar el grado de disociación de la sal en un electrolito. El polímero aglutinante puede tener una constante dieléctrica que oscila desde 1,0 hasta 100 (medida a una frecuencia de 1 kHz), particularmente 10 o más.

Además de la función mencionada anteriormente, el polímero aglutinante puede caracterizarse porque se gelifica tras la impregnación con un electrolito líquido y, por tanto, muestra un alto grado de hinchamiento. Por tanto, el polímero aglutinante tiene un parámetro de solubilidad (es decir, parámetro de solubilidad de Hildebrand) de 15-45 MPa^{1/2} o 15-25 MPa^{1/2} y 30-45 MPa^{1/2}. Por tanto, los polímeros hidrófilos que tienen muchos grupos polares pueden usarse más frecuentemente en comparación con los polímeros hidrófobos, tales como poliolefinas. Cuando el parámetro de solubilidad es de menos de 15 MPa^{1/2} y más de 45 MPa^{1/2}, es difícil para el polímero aglutinante hincharse con un electrolito líquido convencional para una batería.

Los ejemplos no limitativos del polímero aglutinante incluyen, pero no se limitan a: poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de etilhexilo), poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), poliarilato, acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano y carboximetilcelulosa.

La razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al polímero aglutinante puede ser preferiblemente de 50:50-99:1, y más preferiblemente de 70:30-95:5. Cuando la razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al polímero aglutinante es de menos de 50:50, aumenta el contenido de polímero aglutinante para provocar una disminución en el tamaño de poro y la porosidad de la capa de recubrimiento resultante. Cuando el contenido de partículas inorgánicas es mayor de 99 partes en peso, el contenido de polímero aglutinante es excesivamente bajo para provocar la degradación de la resistencia al desprendimiento de la capa de recubrimiento resultante.

El electrolito que puede usarse en la batería secundaria de metal de litio según la presente divulgación es una sal que tiene una estructura de A⁺B⁻, en la que A⁺ incluye un catión de metal alcalino tal como Li⁺, Na⁺, K⁺ o una combinación de los mismos y B⁻ incluye un anión tal como PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₂SO₂)₃⁻ o una combinación de los mismos, disolviéndose o disociándose la sal en un disolvente orgánico incluyendo carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilmetilo (EMC), gamma-butirolactona (g-butirolactona) o una mezcla de los mismos. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a los mismos.

La inyección del electrolito puede llevarse a cabo en una etapa adecuada durante el procedimiento para la fabricación de una batería dependiendo del procedimiento de fabricación de un producto final y las propiedades requeridas para un producto final. Dicho de otro modo, la inyección del electrolito puede llevarse a cabo antes del ensamblaje de una batería o en la etapa final del ensamblaje de una batería.

La batería secundaria de metal de litio según una realización de la presente divulgación puede obtenerse mediante el método tal como se describe a continuación en el presente documento, pero no se limita al mismo.

En primer lugar, se prepara una disolución de liberación que contiene un agente de liberación dispersado en un disolvente (S1).

El agente de liberación es igual que el descrito anteriormente.

El disolvente puede ser un líquido a base de fluorocarbono.

El líquido a base de fluorocarbono que puede usarse para la disolución de liberación es un compuesto de hidrocarburo en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de flúor. Los ejemplos particulares del líquido a base de fluorocarbono pueden incluir, pero no se limitan a: uno cualquiera seleccionado de perfluoropentano, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano, perfluorometilciclohexano, perfluorotripropilamina, perfluorotributilamina, perfluorotriamilamina, perfluorotripentilamina, perfluorotrihexilamina, perfluoro-N-metil-morfolina, perfluoro-N-etilmorfolina, perfluoro-N-isopropilmorfolina, perfluoro-N-metilpirrolidina, perfluoro-1,2-bis(trifluorometil)hexafluorociclobutano, perfluoro-2-butiltetrahidrofurano, perfluorotrimetilamina y perfluorodibutil éter, o una mezcla de dos o más de ellos.

El líquido a base de fluorocarbono disponible comercialmente que puede usarse según la presente divulgación puede incluir, pero no se limita a: Fluorinert™ FC-40, Fluorinert™ FC-43 Fluid, Fluorinert™ FC-71 Fluid, Fluorinert™ FC-72 Fluid, Fluorinert™ FC-77 Fluid, Fluorinert™ FC-84 Fluid, Fluorinert™ FC-87 Fluid, Fluorinert™ FC-3283 Fluid, Fluorinert™ FC-8270, Performance Fluid™ PF-5060, Performance Fluid™ PF-5070, Performance Fluid™ PF-5052, o similares, disponibles de 3M Co. Según una realización de la presente divulgación, cuando se usa

OPTOOL DSX como agente de liberación fluorado y se usa un compuesto perfluorado, Fluorinert™ FC-3283 Fluid, como líquido a base de fluorocarbono, es posible proporcionar alta estabilidad térmica y estabilidad química y para formar una monocapa autoensamblada deseada sin deterioro. Por tanto, es posible asegurar un efecto antiensuciamiento, baja fricción y una propiedad no adhesiva.

A continuación, se prepara una cápsula liberable en la que está soportada la disolución de liberación (S2).

Según una realización de la presente divulgación, el agente de liberación puede dispersarse en una disolución orgánica a través de un procedimiento de emulsiónamiento y pueden llevarse a cabo la polimerización sobre la superficie oleosa de la misma para obtener una película de recubrimiento de cápsula. En el presente documento, la polimerización puede llevarse a cabo usando polimerización interfacial, polimerización *in situ*, procedimiento de coacervación, o similares.

Sin embargo, no existe ninguna limitación particular en el método de polimerización, siempre que permita la preparación de una cápsula en la que está soportado un agente de liberación, de la misma manera tal como se describe en el presente documento.

Luego, al menos una cápsula liberable se une al menos parcial o totalmente a la superficie interior del material de carcasa de batería para obtener una carcasa de batería en la que la superficie interior del material de carcasa de batería se recubre con la cápsula liberable (S3).

Particularmente, se dispersa la cápsula liberable en la que la disolución de liberación está soportada en un medio de dispersión para obtener una dispersión. La dispersión puede incluir además un polímero aglutinante. Además, la dispersión puede incluir además un agente dispersante como aditivo. La dispersión se aplica a la superficie interior del material de carcasa de batería. En una variante, el polímero aglutinante se aplica a la superficie interior del material de carcasa, y luego puede pulverizarse en la misma la cápsula liberable. Sin embargo, el alcance de la presente divulgación no se limita a la misma.

Además, para fijar la cápsula liberable más firmemente, puede llevarse a cabo la compresión dentro de un intervalo de presión predeterminado.

Después de eso, un conjunto de electrodos que incluye metal de litio como material activo de electrodo negativo se introduce en la carcasa de batería (S4).

Según una realización de la presente divulgación, el electrodo negativo introducido en la carcasa de batería puede obtenerse mediante el siguiente método.

En primer lugar, se prepara un colector de corriente de electrodo negativo y se forma metal de litio sobre la superficie del colector de corriente de electrodo negativo. Tal como se describió anteriormente, puede usarse cualquier método convencional usado en la técnica, tal como prensado, aplicación, deposición o electrodeposición, para formar el metal de litio.

Se describirán ejemplos más completamente a continuación en el presente documento de modo que pueda entenderse con facilidad la presente divulgación. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden implementarse de muchas formas diferentes y no deben interpretarse como limitados a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proporcionan de modo que la presente divulgación será más exhaustiva y completa, y transmitirá completamente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1-1: Preparación de cápsula liberable y material de carcasa de batería

Preparación de cápsula liberable

En primer lugar, se añadió OPTOOL DSX (Daikin) (un tipo de resina fluorada) como agente de liberación a Fluorinert™ FC-3283 (3M) (un líquido a base de fluorocarbono) como disolvente para obtener una disolución de liberación. El contenido de agente de liberación era del 0,5 % en peso basado en el peso total de la disolución de liberación.

Se soportó la disolución de liberación en una película de recubrimiento de cápsula fabricada de una resina polimérica (polietileno de alta densidad, HDPE) para obtener una cápsula liberable. En el presente documento, el contenido de la disolución de liberación soportada era de 10 µl.

Particularmente, para obtener la cápsula liberable, se preparó la película de recubrimiento de cápsula dispersando OPTOOL DSX (Daikin) como agente de liberación en Fluorinert™ FC-3283 (3M) (un líquido a base de fluorocarbono) como disolución orgánica a través de un procedimiento de emulsiónamiento, y luego llevando a cabo la polimerización de HDPE sobre la superficie oleosa de la misma.

Fabricación de carcasa para batería secundaria de metal de litio

5 Se aplicó poli(fluoruro de vinilideno) a la superficie interior de un material de carcasa de batería de tipo bolsa para formar una capa de poli(fluoruro de vinilideno). Luego, se pulverizó en la misma la cápsula liberable obtenida tal como se describió anteriormente y se llevó a cabo la compresión bajo una presión de 10 psi usando un dispositivo de presurización de modo que la cápsula liberable podría unirse a la superficie interior del material de carcasa de batería.

10 Ejemplos 2-1 a 7-1

Se obtuvieron carcasas para una batería secundaria de metal de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque el tipo y el contenido de agente de liberación en la disolución de liberación del ejemplo 1-1 se cambiaron tal como se muestra en la siguiente tabla 1.

15 [Tabla 1]

	Ej. 1-1	Ej. 2-1	Ej. 3-1	Ej. 4-1	Ej. 5-1	Ej. 6-1	Ej. 7-1
Tipo de agente de liberación	Fluorosilano	Fluorosilano	Fluorosilano	Perfluoropoliéter	Fluoroacrilato	Perfluorometacrilato	Resina de silicona
Contenido de agente de liberación	0,5 % en peso	25 % en peso	50 % en peso	25 % en peso	25 % en peso	25 % en peso	25 % en peso

20 Ejemplos 1-2 a 7-2: Fabricación de celda de batería

Fabricación de electrodo positivo

25 En primer lugar, se añadieron 96 g de LiCoO_2 , 2 g de PVDF y 2 g de negro de carbono a 100 ml de N-metilpirrolidona, seguido de mezclado, para preparar una suspensión de electrodo positivo. A continuación, se aplicó la suspensión de electrodo positivo resultante a una lámina de aluminio que tiene un grosor de 15 μm como colector de corriente de electrodo positivo a una capacidad de 3 mAh/cm². Luego, se llevó a cabo el secado a 130 °C durante 2 horas para obtener un electrodo positivo.

Fabricación de electrodo negativo de metal de litio

30 Se aplicó una lámina de metal de litio que tiene un grosor de 20 μm sobre una lámina de cobre que tenía un grosor de 20 μm como colector de corriente de electrodo negativo a 100 °C bajo 0,5 MPa para obtener un electrodo negativo de metal de litio que incluye metal de litio recubierto sobre la superficie del colector de corriente.

35 Fabricación de celda de batería

Se interpuso un separador (fabricado de polietileno, grosor 20 μm) entre el electrodo negativo y el electrodo positivo para obtener un conjunto de electrodos de tipo celda de tipo botón.

40 Se introdujo el conjunto de electrodos en cada una de las carcasas para una batería secundaria de metal de litio según los ejemplos 1-1 a 7-1, y se inyectó en las mismas un electrolito. Luego, se selló la carcasa de batería para obtener una celda de batería.

45 Se preparó el electrolito añadiendo LiPF_6 1 M a un disolvente orgánico que incluía carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) a una razón volumétrica de 30:70.

Ejemplo comparativo 1

50 Se obtuvo una carcasa de batería de la misma manera que en el ejemplo 2-1, excepto porque no se usó la cápsula liberable.

Se obtuvo una celda de batería de la misma manera que en el ejemplo 2-2 usando la carcasa de batería.

Ejemplo comparativo 2

55 Se obtuvo una celda de batería de la misma manera que en el ejemplo 2-2, excepto porque no se usó la cápsula

liberable según el ejemplo 2-1 y se obtuvo el electrodo negativo mediante el siguiente método.

Fabricación de electrodo negativo

5 Se mezclaron grafito artificial, negro de carbono, carboximetilcelulosa (CMC) y un aglutinante (BM-L301 disponible de la empresa Zeon) con agua a una razón en peso de 95,8:1:1,2:2 para obtener una suspensión de electrodo negativo. Se recubrió la suspensión de electrodo negativo resultante sobre una lámina de cobre (Cu) hasta un grosor de 50 µm para formar una placa delgada de electrodo. Luego, se secó la placa de electrodo a 135 °C durante 3 horas o más y luego se prensó para obtener un electrodo negativo.

10

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo una celda de batería de la misma manera que en el ejemplo 2-2, excepto porque se usó la cápsula liberable según el ejemplo 2-1, pero unida al propio conjunto de electrodos, no al material de carcasa de batería.

15

Ejemplo de prueba 1

Se usó cada una de las celdas de batería según los ejemplos 1-2 a 7-2 y los ejemplos comparativos 1 a 3 para evaluar el rendimiento de las mismas de la manera tal como se describe a continuación en el presente documento.

20

(1) Determinación de retención de capacidad

Se cargó cada una de las baterías de metal de litio según los ejemplos y los ejemplos comparativos a temperatura ambiente hasta 4,25 V a 0,3C en un modo de corriente constante-tensión constante (CC-CV) y se descargó hasta 3 V a 0,5C en un modo de corriente constante. Se repitieron los ciclos de carga/descarga hasta 200 veces para determinar la retención de capacidad. Los resultados se muestran en las siguientes tablas 2 y 3.

25

(2) Determinación de seguridad frente a clavo

Se cargó completamente cada una de las baterías según los ejemplos y los ejemplos comparativos bajo una tensión de 4,2 V, y se permitió penetrar un clavo que tenía un diámetro de 2,5 mm a través del centro de cada batería. Luego, se determinó si se produjo o no ignición en cada batería. Los resultados se muestran en las siguientes tablas 2 y 3.

30

(3) Determinación de temperatura de ignición

Se almacenó cada una de las baterías según los ejemplos y los ejemplos comparativos en un horno de caja caliente a 130 °C (calentamiento desde temperatura ambiente a una velocidad de 5 °C/min.) durante 1 hora y se determinó la temperatura de ignición en cada batería.

40

[Tabla 2]

	Ej. 1-2	Ej. 2-2	Ej. 3-2	Ej. 4-2	Ej. 5-2	Ej. 6-2	Ej. 7-2
Retención de capacidad (en el 200º ciclo)	80 %	82 %	79 %	81 %	82 %	81 %	80 %
Cortocircuito (prueba de clavo)	X	X	▲ (cortocircuito producido en algunos casos)	X	X	X	X
Temperatura de ignición (prueba de caja caliente)	195	225	198	222	220	215	200

[Tabla 3]

45

	Ej. 2-2	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
Retención de capacidad (en el 200º ciclo)	82 %	80 %	90 %	50 %
Cortocircuito (prueba de clavo)	X	O	O	X
Temperatura de ignición (prueba de caja caliente)	225	170	180	220

5 El ejemplo comparativo 1 se refiere a la misma batería de metal de litio que el ejemplo 2-1, excepto porque no se usa una cápsula liberable. Puesto que el ejemplo comparativo 1 no incluye cápsula liberable, el metal de litio que tiene alta ductilidad se une a la superficie del clavo y está en contacto directo con el electrodo positivo. Por tanto, puede observarse que se produce un cortocircuito en la batería según el ejemplo comparativo 1.

10 Por el contrario, en el caso de los ejemplos 1 a 3, la cápsula liberable se posiciona sobre la superficie interior del material de carcasa de batería. Por tanto, puede observarse que se impide un cortocircuito en cada batería. En el caso de los ejemplos 4 a 7, puede observarse que se impide un cortocircuito no sólo por el agente de liberación fluorado, sino también por la resina de silicona, y se retrasa la temperatura de ignición.

El ejemplo comparativo 2 se refiere a una batería de iones de litio que no usa una cápsula liberable.

15 En el caso del ejemplo comparativo 3, la cápsula liberable no está unida al material de carcasa, sino al propio conjunto de electrodos. Puede observarse a partir del ejemplo comparativo 3 que la unión de la cápsula liberable a la superficie interior del material de carcasa, no al propio conjunto de electrodos, no afecta al rendimiento de batería.

Descripción de los números de dibujo

- 20 100, 200: Conjunto de electrodos
- 10: Electrodo negativo de metal de litio
- 20: Separador
- 25 21: Sustrato polimérico poroso
- 22: Capa porosa de recubrimiento orgánica/inorgánica
- 30 30: Electrodo positivo
- 40: Cápsula liberable
- 35 41: Película de recubrimiento de cápsula
- 42: Disolución de liberación
- 101: Elemento de penetración
- 40

REIVINDICACIONES

1. Carcasa para una batería secundaria de metal de litio que comprende:
 - 5 un material de carcasa de batería;
 - al menos una cápsula liberable unida al menos parcial o totalmente a una superficie interior del material de carcasa para cubrir la superficie interior del material de carcasa; y
 - 10 una disolución de liberación contenida en la cápsula liberable,
 - en la que la cápsula liberable comprende una película de recubrimiento de cápsula y un espacio interior de cápsula rodeado con la película de recubrimiento de cápsula,
 - 15 la disolución de liberación está soportada en el espacio interior de cápsula,
 - la disolución de liberación comprende un agente de liberación y un disolvente;
 - el agente de liberación comprende uno seleccionado del grupo que consiste en una resina de acetato de vinilo, una resina de cloruro de vinilo, una resina de uretano, una resina de caucho clorada, una resina de ácido ftálico, una resina alquídica, una resina epoxídica, una resina fenólica, una resina de melanina, una resina acrílica, una resina fluorada, una resina de silicona, una resina de acrilato metálico, una resina de colofonia, y una mezcla de dos o más de ellas;
 - 20 en la que el agente de liberación está presente en una cantidad del 0,1-80 % en peso basado en el peso total de la disolución de liberación; y
 - en la que la cápsula liberable comprende una resina polimérica como componente de película de recubrimiento de cápsula, y la película de recubrimiento de cápsula se rompe mediante un elemento de penetración insertado desde el exterior de la carcasa de modo que se descarga la disolución de liberación contenida en el espacio interior de cápsula.
2. Carcasa para una batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 1, en la que el agente de liberación comprende la resina fluorada, en la que la resina fluorada comprende uno seleccionado del grupo que consiste en fluorosilano, perfluoropoliéter, fluoroacrilato, perfluorometacrilato, y una mezcla de dos o más de ellos.
3. Carcasa para una batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 1, en la que la resina polimérica como componente de película de recubrimiento de cápsula comprende uno seleccionado del grupo que consiste en poliolefina, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliacetato, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, poliétersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polietileno-naftaleno, y una mezcla de dos o más de ellos.
4. Carcasa para una batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 1, en la que la cápsula liberable tiene una forma seleccionada de espuma, matriz y bolsa.
5. Carcasa para una batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 1, en la que el disolvente comprende uno seleccionado del grupo que consiste en perfluoropentano, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano, perfluorometilciclohexano, perfluorotripropilamina, perfluorotributilamina, perfluorotriamilamina, perfluorotripentilamina, perfluorotrihexilamina, perfluoro-N-metil-morfolina, perfluoro-N-etilmorfolina, perfluoro-N-isopropilmorfolina, perfluoro-N-metilpirrolidina, perfluoro-1,2-bis(trifluorometil)hexafluorociclobutano, perfluoro-2-butiltetrahidrofurano, perfluorotrimetilamina, perfluorodibutil éter, y una mezcla de dos o más de ellos.
6. Batería secundaria de metal de litio que comprende:
 - 55 una carcasa de batería según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y
 - un conjunto de electrodos contenido en la carcasa de batería,
 - 60 en la que el conjunto de electrodos comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y
 - el electrodo negativo incluye metal de litio como material activo de electrodo negativo.
7. Método para fabricar una batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 6, que comprende:

ES 2 978 582 T3

preparar una disolución de liberación que incluye un agente de liberación dispersado en un disolvente;

5

preparar una cápsula liberable en la que está contenida la disolución de liberación;

unir al menos una cápsula liberable al menos parcial o totalmente a una superficie interior de un material de carcasa de batería para proporcionar una carcasa de batería en la que la superficie interior del material de carcasa de batería está cubierta con la cápsula liberable; y

10

introducir un conjunto de electrodos que incluye metal de litio como material activo de electrodo negativo en la carcasa de batería.

FIG. 1

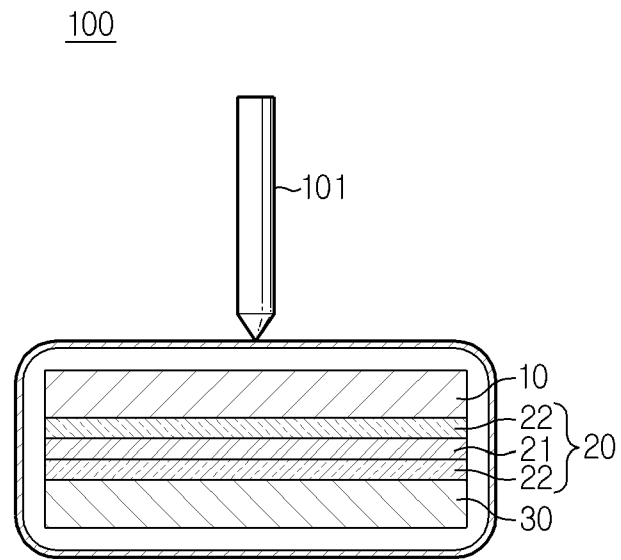


FIG. 2

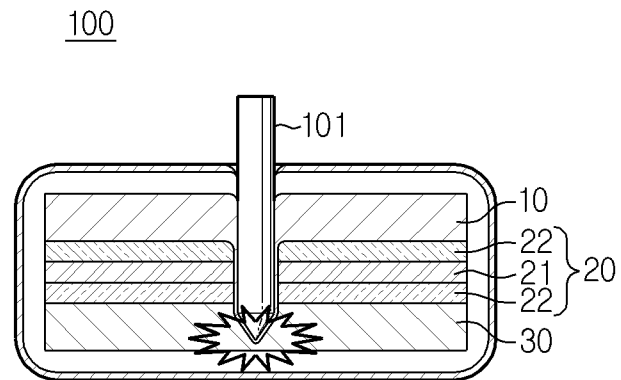


FIG. 3

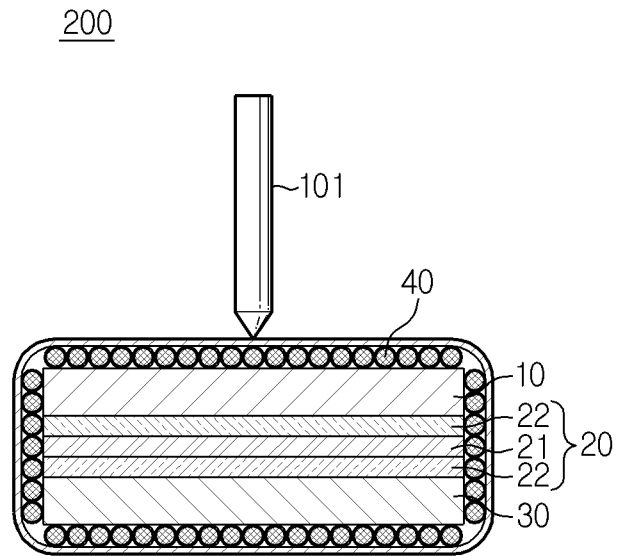


FIG. 4

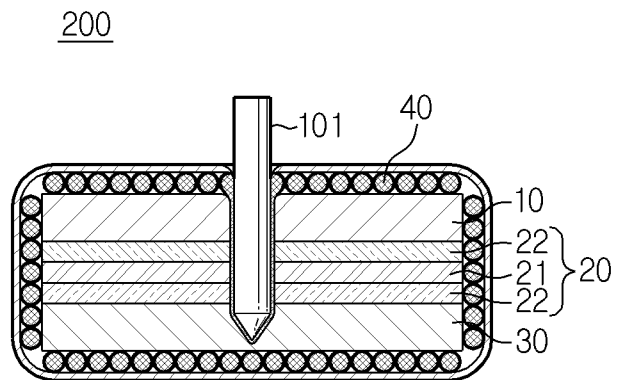


FIG. 5

