

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 174**

51 Int. Cl.:

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2018 PCT/KR2018/010431**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2019 WO19083156**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2018 E 18869520 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3598538**

54 Título: **Método para producir estructura de electrodo negativo de metal de litio y estructura de electrodo negativo de metal de litio**

30 Prioridad:

27.10.2017 KR 20170141502
05.09.2018 KR 20180105740

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LEE, SANGKYUN;
CHOI, BAECK BOEM;
KU, CHA HUN y
KIM, MINWOOK

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 980 174 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

Método para producir estructura de electrodo negativo de metal de litio y estructura de electrodo negativo de metal de litio

5

Campo técnico**Referencia cruzada a solicitud(es) relacionada(s)**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la fecha de presentación de la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0141502 presentada ante la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual el 27 de octubre de 2017.

La presente invención se refiere a un método para producir una estructura de electrodo negativo de metal de litio y a una estructura de electrodo negativo de metal de litio.

15

Antecedentes de la técnica

Recientemente, la tecnología de almacenamiento de energía ha recibido una atención creciente. Como el campo de aplicación de la tecnología de almacenamiento de energía se ha extendido a la energía para teléfonos celulares, videocámaras y ordenadores portátiles e incluso a la energía para vehículos eléctricos, se han realizado cada vez más esfuerzos hacia la investigación y el desarrollo de dispositivos electroquímicos.

20

Los dispositivos electroquímicos han sido más destacados a este respecto, y entre ellos, se ha centrado en el desarrollo de baterías secundarias recargables. Recientemente, se han realizado investigación y desarrollo de tales baterías sobre el diseño de nuevos electrodos y baterías para mejorar la densidad de capacidad y la energía específica.

25

Entre las baterías secundarias actualmente aplicadas, las baterías secundarias de litio desarrolladas a principios de la década de 1990 se han destacado debido a sus ventajas de tensiones de funcionamiento mayores y densidades de energía mucho mayores en comparación con las baterías convencionales, tales como baterías de Ni-MH, Ni-Cd y ácido sulfúrico-plomo que usan un electrolito acuoso.

30

En general, las baterías secundarias de litio se construyen incorporando un conjunto de electrodos que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo en forma de una estructura laminada o enrollada en una carcasa de batería e introduciendo una disolución no acuosa de electrolito en la misma. El documento US 2006/0035152 A1 divulga un dispositivo electroquímico que tiene un conjunto de placa de electrodos que incluye un primer electrodo, un segundo electrodo y un separador. El documento US 6.335.114 B1 describe baterías de electrodos enrollados que tienen electrodos enrollados que consisten en polos positivos y negativos y dos separadores.

35

40

En este momento, el metal de litio usado como electrodo negativo es un material que se destaca más como material de electrodo negativo para una batería de alta densidad de energía porque tiene una densidad baja ($0,54 \text{ g/cm}^3$) y un potencial de reducción estándar muy bajo ($-3,045 \text{ V SHE}$). Además, a pesar de los problemas que surgen debido a su alta actividad química, con el continuo aumento y rápido desarrollo del uso de dispositivos electrónicos portátiles y de comunicación móvil en los últimos años, la demanda para el desarrollo de baterías secundarias de alta densidad de energía está aumentando continuamente. Por tanto, la necesidad de usar electrodos negativos de metal de litio continúa aumentando.

45

En este caso, cuando se usa un electrodo de metal de litio como electrodo negativo, generalmente se ha usado una estructura de electrodo negativo de metal de litio formada uniendo una lámina de litio sobre un colector de corriente plano.

50

La figura 1 muestra una vista en planta y una vista en sección transversal vertical de una estructura de electrodo negativo producida uniendo una lámina de litio sobre un colector de corriente plano convencional. La figura 2 es una vista que muestra esquemáticamente un método para producir una estructura de electrodo negativo de este tipo.

55

Haciendo referencia a las figuras 1 y 2, se troquea la lámina 10 de electrodo negativo de metal de litio en la que un metal 13 de litio se prensa o deposita en fase vapor sobre una lámina 11 de metal del colector de corriente para dar un electrodo unitario para producir electrodos y, al mismo tiempo, la lámina 11 de metal, que es un colector de corriente, también se corta simultáneamente para formar una lengüeta 12.

60

En este momento, el metal 13 de litio tiene una característica blanda, de modo que el metal 13 de litio queda como residuo en un molde de troquelado, o un metal 14 de litio residual en forma de rebabas formado durante el troquelado sale en el electrodo negativo de metal de litio, lo que puede provocar la inhibición de la seguridad y la procesabilidad.

65

Además, puesto que la lámina de metal de colector de corriente también debe cortarse para dar un electrodo unitario durante el troquelado, la resistencia al corte entre una porción formadora de lengüeta en la que sólo se corta una lámina de metal de colector de corriente y una porción de electrodo unitario en la que un metal de litio y una lámina de metal de colector de corriente se cortan simultáneamente es diferente y, por tanto, debe tenerse en cuenta la resistencia al corte de la cuchilla de un molde de troquelado, y también existe el problema que el metal de litio con características blandas se inserta en moldes macho y hembra.

Para resolver estos problemas, convencionalmente se realiza troquelado por láser en el procedimiento de troquelado de la lámina de electrodo de metal de litio, o después del troquelado, debe realizarse laminación o similar para aplanar el metal de litio que queda en forma de rebabas. Por tanto, existe el problema de que es ineficiente en cuanto al coste y al procedimiento.

Por tanto, es altamente necesaria una estructura de electrodo negativo de metal de litio capaz de resolver los problemas mencionados anteriormente mientras que se mejora tal procedimiento actual.

Descripción detallada de la invención

Problema técnico

La presente invención se ha realizado para resolver los problemas de las técnicas convencionales y otros problemas técnicos que aún deben resolverse.

Como resultado de una variedad de estudios y experimentos extensivos e intensivos para resolver los problemas descritos anteriormente, los presentes inventores han hallado que, en el método para producir una estructura de electrodo negativo de metal de litio, cuando se recubre y se cura un material fotocurable, o se une una cinta aislante, sobre una parte escalonada entre una porción no recubierta de un colector de corriente y una porción recubierta de una capa de metal de litio, y luego se somete a un procedimiento de troquelado de electrodos, no sólo pueden resolverse los problemas mencionados anteriormente de las técnicas convencionales, sino que también la estructura de electrodo negativo de metal de litio producida de esta manera incluye una capa aislante o una cinta aislante fabricada de un material fotocurable en una parte escalonada entre la lengüeta y la porción recubierta de una capa de metal de litio y, por tanto, es posible lograr un efecto adicional capaz de impedir cortocircuitos con el material de electrodo negativo debido a la exposición de una capa de metal de litio en la lengüeta en la batería secundaria, completando de ese modo la presente invención.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una estructura de electrodo negativo de metal de litio que comprende las etapas de:

(a) preparar un material laminado formando una porción recubierta de una capa de metal de litio sobre un lado o ambos lados de un colector de corriente de modo que una porción no recubierta sobre la que se formará la lengüeta se incluye en un lado del colector de corriente;

(b) recubrir y curar un material fotocurable, o unir una cinta aislante, sobre una parte escalonada entre la porción no recubierta y la porción recubierta de la capa de metal de litio; y

(c) troquelar el material laminado para dar un electrodo unitario para producir una estructura de electrodo negativo de metal de litio.

Además, el método de producción según la presente invención puede incluir formar una lengüeta troquelando la porción no recubierta simultáneamente con la etapa (c), o (d) formar una lengüeta troquelando la porción no recubierta después de la etapa (c).

Es decir, los presentes inventores han realizado estudios extensivos e intensivos para resolver los problemas mencionados anteriormente que pueden producirse cuando se prensa o deposita en fase vapor un metal de litio sobre el colector de corriente debido a una propiedad blanda del metal de litio en el pasado, y se ha hallado que, cuando se forma un material fotocurable o se une una cinta aislante sobre una parte escalonada entre una porción no recubierta del colector de corriente y una porción recubierta de la capa de metal de litio antes del procedimiento de troquelado, pueden resolverse los problemas convencionales que se producen en el procedimiento de troquelado para formar una lengüeta.

En este caso, la parte escalonada se refiere a una porción que tiene una anchura de 2 mm a 5 mm en la dirección vertical con referencia a un límite entre una porción no recubierta de un colector de corriente y una porción recubierta donde se forma una capa de metal de litio. Es decir, la parte escalonada incluye un límite, y significa una porción que tiene una anchura de 2 mm a 5 mm en la dirección vertical con referencia al límite y, en particular, una porción que tiene una anchura de 2 mm a 4 mm.

En este caso, el material fotocurable que va a recubrirse y curarse sobre la parte escalonada no está particularmente limitado, pero específicamente, puede ser un material curable por rayos ultravioleta que se reticula mediante rayos ultravioleta, es decir, se cura mediante irradiación con rayos ultravioleta.

5 El material curable por rayos ultravioleta puede añadirse en forma de un oligómero o un polímero de bajo peso molecular que tiene una viscosidad de 10 cps a 100 cps que puede polimerizarse con dicho material, y luego se cura mediante irradiación con rayos ultravioleta.

10 En particular, la viscosidad del oligómero o polímero de bajo peso molecular puede ser de 30 cps a 100 cps, y más específicamente de 50 cps a 100 cps.

La viscosidad se refiere a una viscosidad que se mide con un viscosímetro Brookfield, y se usa un dispositivo HAAKE Visco Tester 550.

15 Un material curable por rayos ultravioleta general es un material líquido con baja viscosidad compuesto por un monómero y un oligómero, pero que puesto dicho material se inyecta en la parte correspondiente en forma de oligómero que tiene una viscosidad en el intervalo anterior o un polímero que tiene bajo peso molecular, se recubre fácilmente el material y apenas fluye incluso después del recubrimiento, logrando de ese modo un efecto de mejorar de manera óptima las propiedades de sellado.

20 El oligómero puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en derivados a base de epóxido, a base de uretano, a base de acrilato, a base de silicona, a base de hidroxilo y de ácido acrílico, y el polímero de bajo peso molecular puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un material a base de poliéster insaturado y un material a base de poliácilato. Por ejemplo, puede ser poliéster-acrilato, epóxido-acrilato, uretano-acrilato o poliuretano, pero no se limita a los mismos.

25 Específicamente, pueden mencionarse materiales a base de acrilato tales como TMPTA (triacrilato de trimetilolpropano) o ETPTA (triacrilato de trimetilolpropano etoxilado).

30 Estos materiales curables por rayos ultravioleta pueden recubrirse como una mezcla en la que el oligómero o el polímero de bajo peso molecular se mezcla con un agente de reticulación y un fotoiniciador para la polimerización.

35 Como agente de reticulación, pueden usarse agentes de reticulación convencionalmente conocidos sin limitación, y ejemplos de los mismos pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de isocianato, un compuesto a base de epóxido, un compuesto a base de aziridina, un compuesto a base de acrilato tal como TMSPA (propilacrilato de 3-(trimetoxisililo)), y un compuesto a base de quelato de metal.

40 Como fotoiniciador, pueden usarse fotoiniciadores convencionalmente conocidos sin limitación, y ejemplos de los mismos pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en benzofenona, acetofenona, cloroacetofenona, dietoxiacetofenona (DEAP), benzoína, metil éter de benzoína, etil éter de benzoína, isopropil éter de benzoína, isobutil éter de benzoína, ácido benzoilbenzoico, benzoilbenzoato de metilo, dimetilacetal de benzoína, 2,4-dietiltioxantona, sulfuro de bencilo y difenilo, monosulfuro de tetrametiluram, azobisisobutilonitrilo, bencilo, dibencilo, diacetilo, beta-cloroantraquinona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butano-1-{2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona}, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona, óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, 1-fenil-2-hidroxi-2-metilpropanona (HMPP), α -aminoacetofenona, tioxantona y 2-etilantraquinona (2-ETAQ).

50 En algunos casos, el material curable por rayos ultravioleta puede añadirse a la parte correspondiente en un estado en el que se añade un espesante predeterminado como monómero.

El espesante que puede aumentar la viscosidad de estos materiales puede ser carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, poli(alcohol vinílico), poli(acrilato de vinilo), y similares.

55 El material curable por rayos ultravioleta que tiene una viscosidad de este tipo puede curarse mediante irradiación con rayos ultravioleta (UV) en un intervalo de 3 a 20 segundos después de añadirse a la parte escalonada.

60 Por otro lado, como un método más simple, puede unirse una cinta aislante a la porción escalonada en lugar de recubrir y curar un material fotocurable. En este momento, la cinta aislante puede estar fabricada de poli(tereftalato de etileno) o poliimida.

El grosor de recubrimiento del material fotocurable o el grosor de la cinta aislante puede ser de 10 nm a 1 μ m, específicamente de 100 nm a 500 nm.

65 Cuando el grosor es demasiado grueso más allá del intervalo anterior, el procedimiento de troquelado es ineficiente,

por ejemplo, reforzándose la resistencia de la cuchilla durante el procedimiento de troquelado de electrodos y el procedimiento de formación de lengüeta. Cuando el grosor es demasiado delgado, el efecto deseado de la presente invención no puede presentarse en una medida suficiente, lo que no es preferible.

5 Mientras tanto, el colector de corriente en el que se forma la capa de metal de litio puede fabricarse para tener un grosor de 3 a 200 μm . Un colector de corriente de este tipo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, aleación de cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, un material de cobre o aluminio o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata o similares, una aleación de aluminio-cadmio, etc. Específicamente, puede usarse cobre, aleación de cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel y más particularmente cobre. El colector de corriente puede formar irregularidades finas sobre su superficie para aumentar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo, y puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado, un material textil no tejido, etc.

15 Además, la capa de metal de litio puede tener un grosor de 20 a 150 μm , y más específicamente de 20 a 100 μm .

20 Cuando el grosor de la capa de metal de litio es demasiado pequeño más allá del intervalo anterior, la cantidad de metal de litio que actúa como material activo es más pequeña que la del colector de corriente y, por tanto, no puede presentarse una capacidad suficiente. Cuando el grosor es demasiado grueso, se deterioran las características de salida, o es difícil impedir problemas provocados por las características blandas, lo que no es preferible.

25 Mientras tanto, en la etapa (a), el método de formar la capa de metal de litio sobre el colector de corriente no está particularmente limitado, pero puede realizarse mediante deposición en fase vapor o prensado de un metal de litio. Específicamente, existe un problema tal que la forma puede deformarse por la característica blanda del metal de litio y, por tanto, puede formarse mediante prensado.

En este caso, el tamaño de la prensa puede seleccionarse de manera apropiada teniendo en cuenta el grosor de la capa de metal de litio y similares.

30 Otra realización de la presente invención proporciona una estructura de electrodo negativo de metal de litio así producida, en la que la estructura de electrodo negativo de metal de litio comprende:

un colector de corriente;

35 una lengüeta que se extiende verticalmente desde el colector de corriente; y

una capa de metal de litio formada sobre un lado o ambos lados del colector de corriente excluyendo la lengüeta,

40 en la que se forma una capa aislante fabricada de un material fotocurable, o se une una cinta aislante, sobre la parte escalonada entre la lengüeta y la capa de metal de litio.

45 La estructura de electrodo negativo de metal de litio forma una capa aislante, o une una cinta aislante, sobre la parte escalonada entre la lengüeta y la capa de metal de litio antes del troquelado para dar el electrodo unitario para lograr los efectos descritos anteriormente. Por tanto, es posible lograr un efecto adicional de impedir un cortocircuito con el material de electrodo positivo debido a la exposición de la capa de metal de litio en la lengüeta en una batería secundaria posterior sin otra etapa adicional después del procedimiento de preparación de electrodos.

50 Por tanto, la estructura de electrodo negativo de metal de litio según la presente invención puede minimizar la generación de rebabas, resolviendo de ese modo el problema de seguridad que puede provocarse por el litio residual en forma de rebabas que existe en la estructura de electrodo negativo. Además, puesto que la presencia de la capa de metal de litio en la lengüeta puede impedir un cortocircuito que puede producirse en contacto con el material de electrodo positivo después de eso, generación de calor local y explosión debido al cortocircuito, y similares, siendo de ese modo muy eficaces en mejorar la seguridad de la batería.

55 En este momento, la lengüeta puede formarse de manera solidaria con el colector de corriente. Es decir, la lengüeta puede formarse troquelando una porción no recubierta donde una capa de metal de litio no se recubre tal como se describió anteriormente.

60 La parte escalonada entre la lengüeta en la que se forma la capa aislante o la cinta aislante y se forma la capa de metal de litio es la misma que la descrita anteriormente en el método de producción. Puesto que la capa aislante o la cinta aislante es igual que las formadas en el método de producción, la anchura puede ser de 2 mm a 5 mm, específicamente de 2 mm a 4 mm, en la dirección vertical con referencia a un límite entre la capa de metal de litio y la lengüeta, y el grosor puede ser de 10 nm a 1 μm , específicamente de 100 nm a 500 nm.

65 En este caso, el grosor significa la longitud en la dirección de laminación del colector de corriente y la capa de metal de litio.

Además, puesto que la capa aislante o la cinta aislante se cortan juntas en el procedimiento de troquelado de electrodo unitario, la anchura puede ser igual a la anchura de la lengüeta, o puede extenderse ligeramente en la dirección más exterior del electrodo unitario y puede ser más larga en una longitud predeterminada en un intervalo de 1 mm a 5 mm que la anchura de la lengüeta.

Mientras tanto, la estructura de electrodo negativo puede usarse para una batería secundaria, y se describirán a continuación estructuras específicas de la batería secundaria.

El tipo de la batería secundaria no está particularmente limitado, y los ejemplos específicos de las mismas incluyen una batería secundaria de iones de litio, una batería secundaria de polímero de litio (Li) o una batería secundaria de polímero de iones de litio (Li), teniendo ventajas tales como densidad de energía, tensión de descarga y estabilidad de salida altas.

Generalmente, una batería secundaria de litio se compone de un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y un electrolito no acuoso que contiene sal de litio.

El electrodo positivo puede producirse, por ejemplo, recubriendo un colector de corriente de electrodo positivo con una mezcla de un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante, y luego secando la mezcla. Si es necesario, puede añadirse adicionalmente una carga a la mezcla.

El colector de corriente de electrodo positivo y/o el colector de corriente extendido se fabrican generalmente para tener un grosor de 3 a 500 μm . Tal colector de corriente de electrodo positivo y el colector de corriente extendido no están particularmente limitados siempre que tengan alta conductividad sin inducir ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, o un material de aluminio o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata o similares. El colector de corriente y el colector de corriente extendido pueden formar irregularidades finas sobre su superficie para aumentar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo positivo, y pueden usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma, un material textil no tejido, y similares.

El material activo de electrodo positivo puede incluir compuestos dispuestos en capas tales como óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) u óxido de litio-níquel (LiNiO_2) o compuestos sustituidos con uno o más metales de transición; óxidos de litio-manganeso tales como las fórmulas $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en la que, x es de 0 a 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio tales como LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 y $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxidos de litio-níquel de tipo sitio de Ni representados por la fórmula $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, x = de 0,01 a 0,3); óxidos compuestos de litio-manganeso representados por la fórmula $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, x = de 0,01 a 0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que, M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn_2O_4 donde algunos átomos de Li en la fórmula se sustituyen por iones de metales alcalinotérreos; compuestos de disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; y similares, pero no se limitan a los mismos.

El material conductor se añade generalmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso basada en el peso total de la mezcla que contiene el material activo de electrodo positivo. El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin inducir ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, como material conductor puede usarse grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro Summer; fibra conductora, tal como fibra de carbono o fibra metálica; polvo metálico, tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio o polvo de níquel; fibra corta monocristalina conductora, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido metálico conductor, tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el material activo y el agente conductor o similares y en la unión al colector de corriente, y se añade habitualmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso basada en el peso total de la mezcla que contiene el material activo de electrodo positivo. Los ejemplos de estos aglutinantes incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado y diversos copolímeros.

La carga se usa opcionalmente como componente para inhibir la expansión del electrodo positivo. La carga no está particularmente limitada siempre que sea un material fibroso que no provoque cambios químicos en la batería. Los ejemplos de la carga incluyen polímeros a base de olefina tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos tales como fibra de vidrio y fibra de carbono.

El electrodo negativo puede estar compuesto por un electrodo negativo de metal de litio en el que se forma una capa de metal de litio sobre el colector de corriente tal como se describió anteriormente.

El separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se usa una película delgada aislante que tiene permeabilidad a los iones y resistencia mecánica altas. El diámetro de poro del separador es

5 generalmente de 0,01 a 10 μm , y el grosor del mismo es generalmente de 5 a 300 μm . Como ejemplos del separador, pueden mencionarse polímeros a base de olefina tales como polipropileno, que es químicamente resistente e hidrófobo; una lámina o un material textil no tejido fabricado de fibra de vidrio, polietileno o similares. Cuando un electrolito sólido tal como un polímero se usa como electrolito, el electrolito sólido también puede servir como separador.

10 El electrolito puede ser un electrolito no acuoso que contiene sal de litio, que consiste en un electrolito no acuoso y una sal de litio. Como electrolito no acuoso, puede usarse un disolvente orgánico no acuoso, un electrolito sólido orgánico, un electrolito sólido inorgánico o similares, pero no se limita a los mismos.

15 Como ejemplos del disolvente orgánico no acuoso, pueden mencionarse disolventes orgánicos no próticos, tales como N-metil-2-pirolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxi Franc, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster del ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo.

20 Los ejemplos del electrolito sólido orgánico incluyen derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímeros de éster del ácido fosfórico, lisina de poliagitación, sulfuro de poliéster, poli(alcoholes vinílicos), poli(fluoruro de vinilideno) y polímeros que contienen grupos de disociación iónicos.

25 Los ejemplos del electrolito sólido inorgánico incluyen, pero no se limitan a, nitruros, haluros y sulfatos de litio (Li) tales como Li_3N , LiI, Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ y $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$.

30 La sal de litio es un material que es fácilmente soluble en el electrolito no acuoso y los ejemplos de la misma incluyen, pero no se limitan a, LiCl, LiBr, LiI, LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, tetrafenilborato de litio e imidas.

35 Además, para mejorar las características de carga/descarga y la retardancia de la llama, por ejemplo, puede añadirse al electrolito piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzoceno, azufre, colorante de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituída, imidazolidina N,N-sustituída, dialquil éter de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, o similares. Si es necesario, para conferir incombustibilidad, el electrolito puede incluir además disolventes que contienen halógeno, tales como tetracloruro de carbono y trifluoruro de etileno. Además, para mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, el electrolito puede incluir además gas de dióxido de carbono, y puede incluir además carbonato de fluoroetileno (FEC), propenosultona (PRS), etc.

40 En una realización específica, un electrolito no acuoso que contiene sal de litio puede prepararse añadiendo una sal de litio tal como LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 o $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ a un disolvente mixto de un carbonato cíclico, tal como EC o PC, que es un disolvente altamente dieléctrico, y un carbonato lineal, tal como DEC, DMC o EMC, que es un disolvente de baja viscosidad.

Breve descripción de los dibujos

50 La figura 1 es una vista esquemática de una estructura de electrodo negativo según la técnica anterior.

La figura 2 es una vista esquemática de un procedimiento de producción de la estructura de electrodo negativo de la figura 1.

55 La figura 3 es una vista esquemática de un procedimiento de producción de una estructura de electrodo negativo según una realización de la presente invención.

La figura 4 es una fotografía de un molde después del troquelado para producir una estructura de electrodo negativo convencional.

60 La figura 5 es una fotografía de una estructura de electrodo negativo después del troquelado para producir una estructura de electrodo negativo convencional.

La figura 6 es una fotografía de una estructura de electrodo negativo después del troquelado para producir una estructura de electrodo negativo según el ejemplo 1 de la presente invención.

65 La figura 7 es una fotografía de una estructura de electrodo negativo después del troquelado para producir una

estructura de electrodo negativo según otro ejemplo 2 de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones

5 Ahora, se describirán con detalle realizaciones preferidas de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos.

10 Haciendo referencia a la figura 3, en primer lugar, el metal de litio se recubre o prensa sobre un lado o ambos lados de un colector de corriente para incluir una porción 130 recubierta en la que se forma una capa de metal de litio y una porción 110 no recubierta en la que no se forma una capa de metal de litio y sobre la que se formará una lengüeta mediante un procedimiento de troquelado.

15 Luego, se recubre y se cura el material 140 fotocurable, o se une una cinta 140 aislante, sobre la parte escalonada entre la porción 110 no recubierta y la porción 130 recubierta de la capa de metal de litio, y luego se troquela para dar un electrodo unitario. En este momento, la estructura 100 de electrodo negativo de metal de litio se troquela para dar un electrodo unitario para producir un electrodo y, al mismo tiempo, la porción 110 no recubierta también se troquela para formar una lengüeta 120.

20 Cuando se produce una estructura 100 de electrodo negativo de metal de litio de esta manera, es posible resolver el problema de la generación de rebabas de litio encontradas con un procedimiento de troquelado convencional.

25 Además, la estructura 100 de electrodo negativo de metal de litio así producida tiene una estructura en la que se forma una capa 140 aislante fabricada de un material fotocurable, o se une una cinta 140 aislante, sobre la parte escalonada entre la lengüeta 120 extendida desde el colector de corriente mediante el procedimiento de producción y la porción 130 recubierta de la capa de metal de litio.

Por tanto, es posible impedir un cortocircuito con el material de electrodo positivo debido a la exposición de la capa de metal de litio en la lengüeta en la batería secundaria posterior.

30 A continuación en el presente documento, se describirá con detalle adicional la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos.

<Ejemplo comparativo 1>

35 Se preparó una lámina de electrodo negativo mediante deposición en fase vapor de un metal de litio (grosor: 40 μm) excepto por un lado para dejar una porción no recubierta para formar una lengüeta sobre un colector de corriente fabricado de cobre (grosor: 30 μm).

40 Posteriormente, se realizó un procedimiento de troquelado para formar una lengüeta mientras se producía como un electrodo unitario. La fotografía de un molde después del troquelado y las fotografías ópticas de las superficies delantera y trasera del electrodo unitario se muestran en las figuras 4 y 5.

45 Haciendo referencia a la figura 4, puede confirmarse que un residuo de metal de litio debido a la generación de rebabas de metal de litio se inserta en el molde. Haciendo referencia a la figura 5, puede confirmarse que se expulsa la porción más exterior del electrodo y se produce un defecto de superficie tal como se muestra en la fotografía en el lado trasero del electrodo unitario.

<Ejemplo 1>

50 Se preparó una lámina de electrodo negativo mediante deposición en fase vapor de un metal de litio (grosor: 40 μm) excepto por un lado para dejar una porción no recubierta para formar una lengüeta sobre un colector de corriente compuesto por cobre (grosor: 30 μm).

55 Se pegó una cinta aislante (grosor: 500 nm) en una parte escalonada entre la porción recubierta donde se formó el metal de litio y la porción no recubierta (anchura que incluye el límite entre la parte recubierta y la parte no recubierta: 3 mm, y se pegó una longitud para que fuera la misma que la longitud de una lengüeta que iba a formarse posteriormente).

60 Posteriormente, se realizó un procedimiento de troquelado para formar una lengüeta mientras se producía como un electrodo unitario. Las fotografías ópticas de los lados delantero y trasero del electrodo unitario después del procedimiento de troquelado se muestran en la figura 6.

65 Haciendo referencia a la figura 6, puede confirmarse que el electrodo unitario se troquela sin problemas sin expulsarse a la porción más exterior del electrodo, tal como se muestra en fotografía en el lado trasero.

<Ejemplo 2>

Se preparó una lámina de electrodo negativo mediante deposición en fase vapor de un metal de litio (grosor: 40 μm) excepto por un lado para dejar una porción no recubierta para formar una lengüeta sobre un colector de corriente compuesto por cobre (grosor: 30 μm).

Se mezclaron ETPTA (triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, viscosidad: 60 cps) como material fotocurable, TMSPA (propilacrilato de 3-(trimetoxisililo)) como agente de reticulación y 2-hidroxi-2-metilpropiofenona como fotoiniciador en una razón en peso de 10:0,5:0,5, y se recubrió la mezcla sobre una parte escalonada entre una porción recubierta donde se formó el metal de litio y una porción no recubierta (grosor: 500 nm, anchura que incluye el límite entre la porción recubierta y la porción no recubierta: 3 mm, y longitud: la misma que la longitud de la lengüeta que iba a formarse posteriormente), y luego se curó mediante un método de curado por rayos UV.

Posteriormente, se realizó un procedimiento de troquelado para formar una lengüeta mientras se producía como un electrodo unitario. Las fotografías ópticas de los lados delantero y trasero del electrodo unitario después del procedimiento de troquelado se muestran en la figura 7.

Haciendo referencia a la figura 7, puede confirmarse que el electrodo unitario se troquea sin problemas sin expulsarse a la porción más exterior del electrodo, tal como se muestra en la fotografía en el lado trasero.

<Ejemplo experimental 1>

Se añadieron una mezcla de electrodo positivo que tenía una composición del 90 % en peso de un material activo de electrodo positivo (LiCoO₂), el 5 % en peso de Super-P (material conductor) y el 5 % en peso de PVDF (aglutinante) a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como disolvente para preparar una suspensión de electrodo positivo. Luego se recubrió un colector de corriente de aluminio con la suspensión para producir un electrodo positivo.

Se fabricaron 10 baterías secundarias usando los electrodos unitarios producidos en el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo 1 como electrodos negativos y el electrodo positivo anterior, una membrana de polietileno (Celgard, grosor: 20 μm) como separador y un electrolito líquido en el que se disolvió LiPF₆ a 1 M en un disolvente mixto de carbonato de etileno, carbonato de dimetileno y carbonato de dietilo en una razón de 1:2:1.

Se cargaron/descargaron las baterías secundarias a intervalos de 2,5 V a 4,35 V bajo 1,0 C durante 10 ciclos, y se midió el número de baterías que experimentaron cortocircuito e ignición, y los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Número de igniciones
Ejemplo 1	1/20
Ejemplo comparativo 1	9/20

Tal como se muestra en la tabla 1, puede confirmarse que las baterías secundarias que usan el electrodo negativo según la presente invención tienen una mayor seguridad.

Aplicabilidad industrial

Tal como se describió anteriormente, la estructura de electrodo negativo de metal de litio según la presente invención se produce recubriendo y curando un material fotocurable, o uniendo una cinta aislante, sobre la parte escalonada entre la porción no recubierta del colector de corriente y la porción recubierta de la capa de metal de litio, y luego realizando un procedimiento de troquelado. Por tanto, es posible resolver el problema de la generación de rebabas de litio encontradas con un procedimiento de troquelado convencional y, por tanto, no existe la necesidad de añadir procedimientos independientes tales como realizar troquelado por láser, o laminar para aplanar un metal de litio residual en forma de rebabas después del troquelado, lo que es eficiente en cuanto al coste y al procedimiento.

Además, puesto que la estructura de electrodo negativo de metal de litio fabricada de esta manera incluye la capa aislante o la cinta aislante fabricada del material fotocurable mediante el procedimiento anterior en una parte escalonada entre la lengüeta y la porción recubierta de la capa de metal de litio, es posible lograr un efecto adicional de impedir un cortocircuito con el material de electrodo positivo debido a la exposición de la capa de metal de litio en la lengüeta en la batería secundaria posterior.

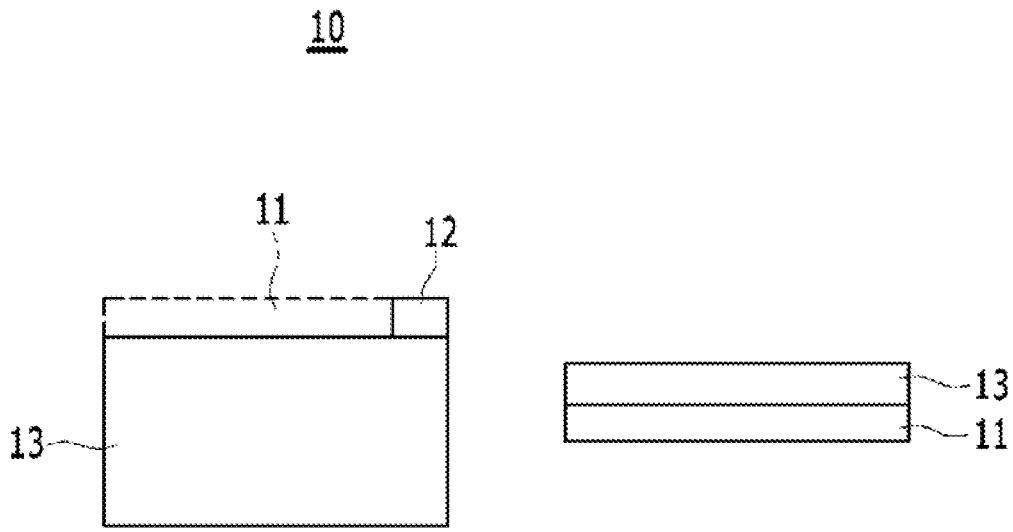
REIVINDICACIONES

1. Método para producir una estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio que comprende las etapas de:
 - (a) preparar un material laminado formando una porción (130) recubierta de una capa de metal de litio sobre un lado o ambos lados de un colector de corriente de modo que una porción (110) no recubierta sobre la que se formará una lengüeta (120) se incluye en un lado del colector de corriente;
 - (b) formar una capa (140) aislante o una cinta (140) aislante recubriendo y curando un material fotocurable, o uniendo una cinta (140) aislante, sobre una parte escalonada entre la porción (110) no recubierta y la porción (130) recubierta de la capa de metal de litio; y
 - (c) troquelar el material laminado con la capa (140) aislante o la cinta (140) aislante juntos para dar un electrodo unitario para producir una estructura de electrodo negativo de metal de litio, y
 - en el que el método comprende (d) formar una lengüeta (120) troquelando la porción (110) no recubierta simultáneamente con la etapa (c), o después de la etapa (c).
2. Método para producir una estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 1, en el que la parte escalonada es una porción que tiene una anchura de 2 mm a 5 mm en la dirección vertical con referencia a un límite entre una porción (110) no recubierta del colector de corriente y la porción (130) recubierta donde se forma una capa de metal de litio.
3. Método para producir una estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 1, en el que el material (140) fotocurable es un material curable por rayos ultravioleta y se cura mediante irradiación con rayos ultravioleta.
4. Método para producir una estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 3, en el que el material curable por rayos ultravioleta se añade en forma de un oligómero o un polímero de bajo peso molecular que tiene una viscosidad de 10 cps a 100 cps que luego se cura mediante irradiación con rayos ultravioleta.
5. Método para producir una estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 3, en el que el oligómero es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en derivados a base de epóxido, a base de uretano, a base de acrilato, a base de silicona, a base de hidroxilo y de ácido acrílico, y el polímero de bajo peso molecular es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un material a base de poliéster insaturado y un material a base de poliacrilato.
6. Método para producir una estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 1, en el que el grosor de recubrimiento del material fotocurable o el grosor de la cinta aislante es de 10 nm a 1 µm.
7. Método para producir una estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 1, en el que la capa de metal de litio tiene un grosor de 20 a 100 µm.
8. Método para producir una estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 1, en el que la etapa (a) se realiza mediante deposición en fase vapor o prensado de la capa de metal de litio sobre el colector de corriente.
9. Estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio producida mediante el método según la reivindicación 1, que comprende:
 - un colector de corriente;
 - una lengüeta (120) que se extiende verticalmente desde el colector de corriente; y
 - una capa de metal de litio formada sobre un lado o ambos lados del colector de corriente excluyendo la lengüeta,
 - en la que se forma una capa aislante fabricada de un material (140) fotocurable, o se une una cinta (140) aislante, sobre una parte escalonada entre la lengüeta (120) y la capa de metal de litio.
10. Estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 9, en la que la capa aislante o la cinta (140) aislante se forma para cubrir el extremo de la capa de metal de litio y el extremo de la lengüeta (120).

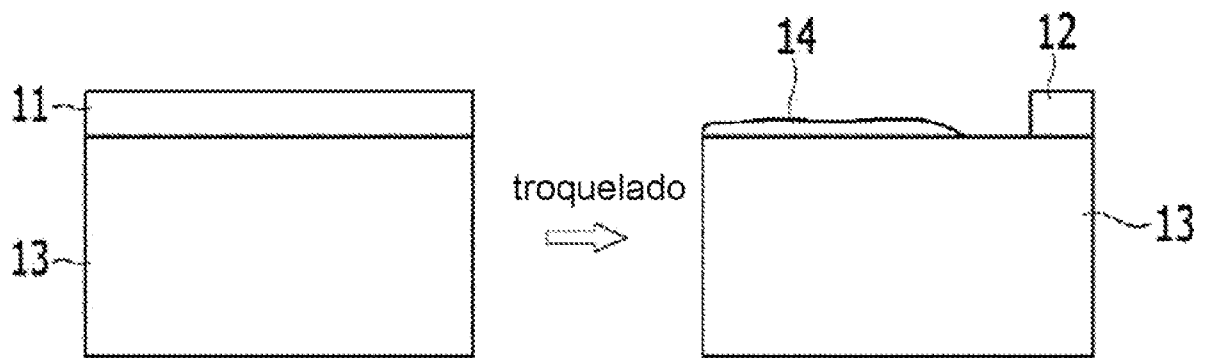
ES 2 980 174 T3

- 5
- 10
11. Estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 9, en la que la anchura de la capa aislante o la cinta (140) aislante es de 2 mm a 5 mm en la dirección vertical con referencia al límite entre la capa de metal de litio y la lengüeta (120).
 12. Estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 9, en la que la anchura de la capa aislante o la cinta (140) aislante es igual a la anchura de la lengüeta (120).
 13. Estructura (100) de electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 9, en la que el grosor de la capa aislante o la cinta (140) aislante es de 10 nm a 1 μm .

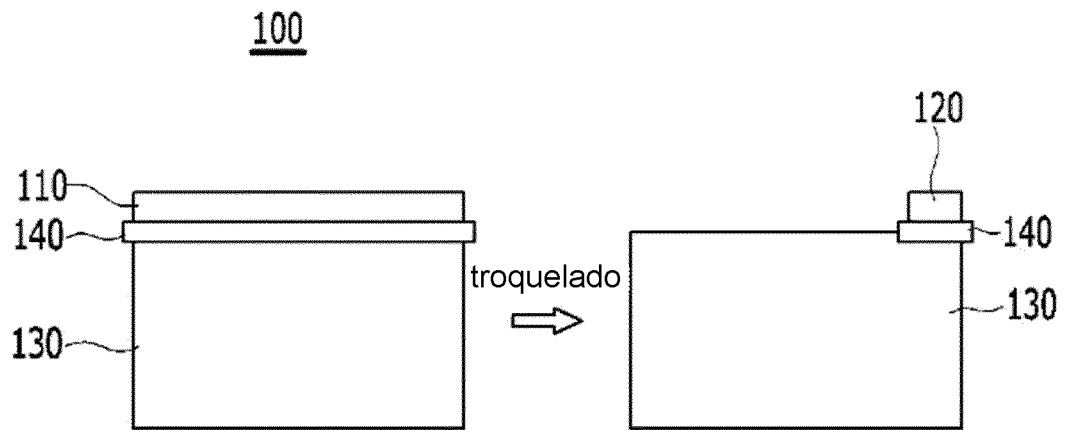
【FIG. 1】



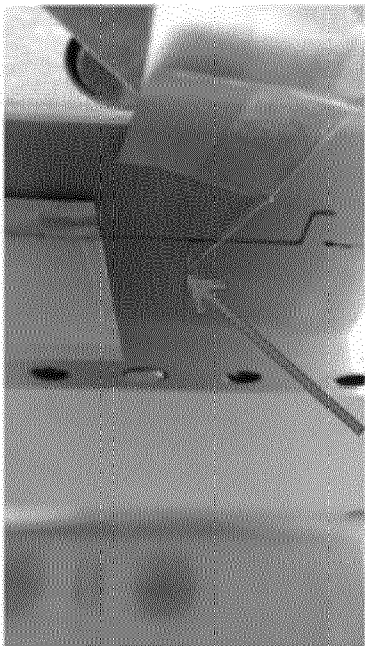
【FIG. 2】



【FIG. 3】

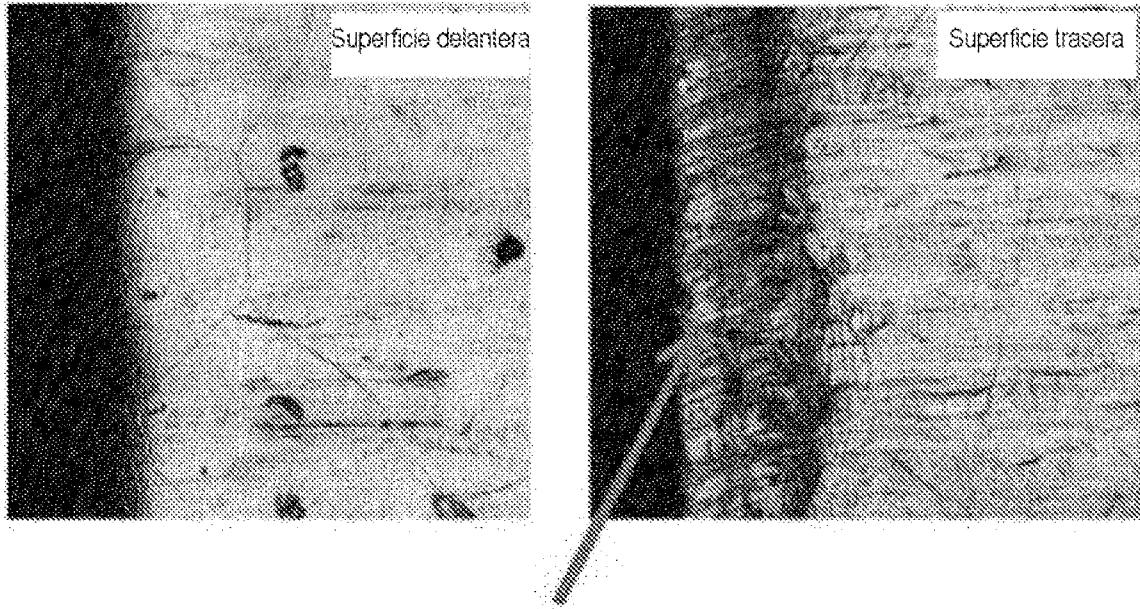


【FIG. 4】



El metal de Li se inserta en el hueco del molde debido a la generación de rebabas

【FIG. 5】



Cortado mientras se expulsa la porción más exterior del electrodo

【FIG. 6】



【FIG. 7】

