

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 006 451**

51 Int. Cl.:

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 50/105 (2011.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2020** **PCT/KR2020/008261**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2021** **WO21033904**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2020** **E 20851401 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2024** **EP 3826098**

54 Título: **Método de recuperación de célula de baterías de litio mediante tratamiento térmico y método de fabricación de célula de baterías de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

19.08.2019 KR 20190101266

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

18.03.2025

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**CHOI, HYUNJUN;
KIM, YOUNGDEOK y
KIM, DAESOO**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 3 006 451 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 de recuperación de célula de baterías de litio mediante tratamiento térmico y método de fabricación de célula de baterías de litio que comprende el mismo

Sector de la técnica

Mención cruzada con solicitud(es) relacionada(s)

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0101266 presentada el 19 de agosto de 2019 ante la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

La presente divulgación se refiere a un método de recuperación de una célula de batería de litio mediante tratamiento térmico.

Estado de la técnica

Recientemente, ha aumentado el interés por las tecnologías de almacenamiento de energía. A medida que las tecnologías de almacenamiento de energía se extienden a los teléfonos móviles, las videocámaras y los ordenadores portátiles, y adicionalmente a los vehículos eléctricos, aumenta la demanda de una batería de alta concentración energética utilizada como fuente de alimentación de estos dispositivos electrónicos. Una batería secundaria de iones de litio es la que mejor puede satisfacer estas necesidades, y en la actualidad se están realizando numerosos estudios al respecto.

Básicamente, la batería secundaria tiene una estructura en la que un conjunto de electrodo está sellado en una carcasa de batería junto con un electrolito. En este caso, el conjunto de electrodo incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para aislar eléctricamente el electrodo positivo y el electrodo negativo.

El rendimiento durante la vida útil de la batería secundaria con la estructura anteriormente mencionada se degrada gradualmente a medida que avanza el ciclo. Las razones de tal degradación en el rendimiento de vida útil incluyen en gran medida la degradación debida a una pérdida en la capacidad del electrodo negativo y la degradación debida a una pérdida en la capacidad del electrodo positivo.

Entre las mismas, en la degradación debida a la pérdida de capacidad del electrodo negativo, se produce una deposición de litio (deposición de Li) a medida que avanza el ciclo, lo que acelera la degradación del ciclo.

En particular, cuando el ciclo avanza a una velocidad C rápida, la capacidad disminuye rápidamente a medida que avanza el ciclo, lo que provoca una degradación. En este caso, el mayor factor de degradación es la deposición de litio en el electrodo negativo generado desde el centro.

Para resolver los problemas anteriores, convencionalmente se han realizado estudios sobre un método de prevención del problema en la fabricación de la célula de batería de litio cambiando un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo, ajustando una relación N/P, añadiendo un aditivo, etc.

Sin embargo, en este método se pierde algo de capacidad, y también hay un límite para evitar la degradación durante el proceso de operación.

En consecuencia, existe la necesidad de una tecnología capaz de prevenir la degradación de la célula de batería de litio durante un largo periodo de tiempo sin cambio de material o estructura dentro de la célula de batería. Los documentos JP2012028024 A y WO2019/132403 A1 divulgan métodos similares de recuperación de una célula de batería de litio.

Objeto de la invención

Problema técnico

La presente divulgación ha sido diseñada para resolver los problemas anteriormente mencionados y otros problemas técnicos que aún no se han resuelto.

Como resultado de repetidos estudios en profundidad y diversos experimentos, los inventores de la presente solicitud han descubierto que la célula de batería de litio en la que la degradación procede en un 5 % o más se somete a un tratamiento a alta temperatura, y la deposición de litio se cambia de nuevo a un estado de activación reversible, lo que hace posible recuperar un rendimiento de vida útil de una célula de batería de litio, y han completado la presente divulgación.

Solución técnica

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

En consecuencia, la presente divulgación proporciona un método de recuperación de una célula de batería de litio degradada, estando la célula de batería de litio configurada de modo que un conjunto de electrodo que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre los mismos está impregnado con un electrolito no acuoso e incrustado en una carcasa de batería, comprendiendo el método: someter una célula de batería de litio degradada en un 5 % o más a un tratamiento a alta temperatura durante de 1 a 6 horas a una temperatura que oscila entre 60 °C y 100 °C en un estado totalmente descargado.

Concretamente, el tratamiento a alta temperatura puede realizarse a una temperatura que oscila entre 75 °C y 90 °C durante de 2 horas a 6 horas, más concretamente a 80 °C durante 6 horas.

Si el tratamiento a alta temperatura se realiza a una temperatura demasiado baja o durante un periodo de tiempo demasiado corto fuera del intervalo anterior, no es suficiente para hacer que la deposición de litio vuelva a ser reversiblemente activa y, por tanto, no se puede obtener la propiedad de recuperación de la capacidad. Si el tratamiento a alta temperatura se realiza a una temperatura demasiado alta o durante un periodo de tiempo demasiado largo, no es preferible porque puede afectar a otros materiales del interior de la célula de batería de litio.

En el caso de realizar el tratamiento a alta temperatura en la célula de batería de litio parcialmente degradada a medida que el ciclo avanza como se ha descrito anteriormente, cuando el ciclo avanza de nuevo, se recupera una capacidad de descarga del 98 % o más de una capacidad de descarga que aparece desde la primera carga y descarga, es decir, una capacidad de descarga inicial, y luego, incluso durante 100 ciclos después del tratamiento a alta temperatura, se puede exhibir una tasa de retención de capacidad del 95 % o más, evitando de este modo eficazmente la degradación.

En este caso, la tasa de retención de capacidad se basa en una capacidad de descarga, y significa un porcentaje de una enésima capacidad de descarga expresada en base a una primera capacidad de descarga, es decir, una capacidad de descarga inicial.

Por tanto, según la presente divulgación, dado que no es necesario cambiar por separado un material activo o cambiar un material como un aditivo, no se produce ninguna pérdida de capacidad de descarga ni ningún problema adicional, y no se cambia estructuralmente, de modo que puede exhibir un efecto de recuperación eficaz de la propiedad de vida útil manteniendo un volumen y tamaño deseados.

En la célula de batería de litio degradada en un 5 % o más, la tasa de degradación se calcula a partir de una relación de reducción de capacidad basada en una capacidad de descarga inicial, cuando la carga y la descarga se realizan repetidamente.

En otras palabras, en el caso de realizar varias veces el proceso de: carga de CC de la célula de batería de litio a una tasa C específica hasta que alcance un voltaje establecido, cargarla completamente realizando la carga de CV de modo que se mantenga el voltaje si se alcanza el voltaje establecido, y luego descargarla completamente realizando la descarga de CC a una tasa C específica hasta que alcance un voltaje establecido, la tasa de degradación puede calcularse a partir de la enésima capacidad de descarga a medida que avanzan los ciclos cuando la capacidad de descarga del primer ciclo se designa como capacidad inicial y la capacidad de descarga inicial es del 100 %.

Esta tasa de degradación se expresa mediante la fórmula condicional 1 a continuación:

$$\text{Tasa de degradación (x \%)} = (\text{Capacidad de descarga inicial} - \text{capacidad de descarga del enésimo ciclo}) / (\text{Capacidad de descarga inicial}) \times 100 \geq 5$$

en donde, n es un número entero de 2 o más.

Independientemente de la carga y descarga bajo una condición específica, se procede a un ciclo de carga y descarga, y la célula de batería de litio que satisface la tasa de degradación de la fórmula condicional 1 puede someterse a un tratamiento a alta temperatura según la presente divulgación.

Además, en este caso, el tratamiento a alta temperatura se realiza cuando la célula de batería de litio está completamente descargada.

En este caso, la descarga completa significa un caso en el que el SOC es de 0 a 1, y específicamente un caso de ser descargado a SOC 0, donde el SOC 0 es un concepto que incluye un rango de error que generalmente ocurre cuando se carga y descarga una célula de batería.

Del mismo modo, la carga completa se refiere a un caso en el que el SOC es de 99 a 100, y específicamente a un caso en el que se carga hasta el SOC 100, en el que el SOC 100 es un concepto que incluye un rango de error que generalmente se produce al cargar y descargar una célula de batería.

5 Más concretamente, la tasa de degradación de la célula de batería de litio sometida al tratamiento a alta temperatura puede ser del 10 % al 50 %, en particular del 10 % al 15 %.

10 Si el tratamiento a alta temperatura se realiza en una célula de batería de litio cuya degradación ha progresado muy poco fuera del rango anterior, la capacidad reducida puede recuperarse, pero cuando el ciclo vuelve a proceder, la degradación no procede de forma diferente al grado original de degradación, y por tanto, el efecto es insignificante.

15 Por tanto, el tratamiento a alta temperatura debe realizarse en las células de batería de litio en las que la degradación ha progresado en un 5 % o más, específicamente en un 10 % o más, de modo que la deposición de litio generada a medida que avanza el ciclo se convierte en más de una cantidad predeterminada, y por tanto, esta deposición de litio se lleva de nuevo a un estado de activación reversible, aumentando de este modo un grado de rendimiento de vida recuperada y alargando el periodo de retención.

20 Por otro lado, en el caso de una célula de batería de litio que haya experimentado demasiada degradación, existe un límite en la recuperación incluso aunque se realice el tratamiento a alta temperatura. Por tanto, no es preferible que la tasa de degradación sea superior al 50 %.

25 En última instancia, el tratamiento a alta temperatura induce una disminución del voltaje en circuito abierto (OCV) al final de la descarga y actúa en una dirección favorable para la vida útil. Esto puede observarse en el ejemplo experimental 2.

Mientras tanto, la presente divulgación también puede proporcionar un método de fabricación de una célula de batería de litio que incluye el método de recuperación de una célula de batería de litio como se ha descrito anteriormente.

30 Es decir, el proceso de ensamblar la célula de batería de litio y luego proceder a un ciclo y someter la célula de batería de litio degradada en un 5 % o más a un tratamiento a alta temperatura como se ha descrito anteriormente puede ser un método de fabricación de una célula de batería de litio. Específicamente, el método de fabricación de una célula de batería de litio puede comprender las etapas de:

35 (a) incrustar un conjunto de electrodo que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre los mismos en una carcasa de batería e impregnarlos con un electrolito no acuoso para preparar una célula de batería de litio;

40 (b) proceder a un ciclo de la célula de batería de litio; y

(c) someter la célula de batería de litio a un tratamiento a alta temperatura a una temperatura que oscila entre 60 °C y 100 °C durante de 1 a 6 horas en estado totalmente descargado, cuando la degradación de la célula de batería de litio en la que se ha realizado el ciclo ha progresado en un 5 % o más.

45 Dado que la célula de batería de litio fabricada como se ha descrito anteriormente mantiene una capacidad excelente durante un ciclo largo e incluso después, es posible proporcionar una célula de batería de litio que presente una propiedad de vida útil excelente, que satisfaga más las necesidades de los clientes.

50 A continuación, se describirá en detalle la configuración general de la célula de batería de litio de la presente divulgación.

El electrodo positivo se fabrica aplicando una mezcla de electrodo, que es una mezcla de un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante, sobre un colector de corriente de electrodo positivo, y luego secándolo, y si es necesario, puede añadirse además un relleno a la mezcla.

55 El material activo de electrodo positivo puede ser, por ejemplo, un compuesto estratificado como el óxido de cobalto de litio (LiCoO_2) o el óxido de níquel de litio (LiNiO_2) o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición; óxidos de manganeso de litio como los de fórmula química $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (donde, x es de 0 a 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 ; óxido de cobre de litio (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio como LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , y $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; un óxido de níquel de litio de tipo nisita representado por la fórmula química $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en donde, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, y x = 0,01 a 0,3); óxido compuesto de litio y manganeso representado por la fórmula química $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en donde M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, y x = 0,01 a 0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en donde M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn_2O_4 con una parte de Li de la fórmula química sustituida por un ion de metal alcalinotérreo; un compuesto disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, y similares, pero sin limitarse a los mismos.

65 El colector de corriente de electrodo positivo suele tener un grosor de 3 a 500 μm . El colector de corriente de

electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que la batería correspondiente tenga una alta conductividad mientras no se produzca un cambio químico en la batería, y por ejemplo, puede estar formado por acero inoxidable, níquel, titanio, carbono cocido o aluminio, o un material formado por tratamiento superficial de una superficie de acero inoxidable con carbono, níquel, titanio, plata o similares. El colector de corriente puede tener protuberancias finas y depresiones formadas en una superficie del mismo para mejorar la adherencia de un material activo de electrodo positivo, y puede estar formado de diversas formas, tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumoso, y una estructura de material textil no tejido.

El material conductor se añade habitualmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso en base al peso total de la mezcla que contiene el material activo de electrodo positivo. El material conductor no está particularmente limitado siempre que la batería correspondiente tenga una alta conductividad mientras no se cause un cambio químico en la batería, y por ejemplo, grafito tal como grafito natural y grafito artificial; negros de humo tales como negro de carbón, negro de acetileno, negro de ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras como la fibra de carbono y la fibra metálica; polvos metálicos como el polvo de fluoruro de carbono, el polvo de aluminio y el polvo de níquel; whisky conductor como el óxido de zinc y el titanato de potasio; óxidos metálicos conductores como el óxido de titanio; pueden utilizarse materiales conductores como los derivados del polifenileno. Ejemplos específicos de un material conductor disponible comercialmente pueden ser productos basados en negro de acetileno (Chevron Chemical Company, negro Denka (Denka Singapore Private Limited), o Gulf Oil Company), negro Ketjen, productos basados en carbonato de etileno (EC) (Armak Company), Vulcan XC-72 (Cabot Company), y Super P (Timcal Graphite & Carbon).

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el material activo y el material conductor y en la unión con el colector de corriente, en el que el aglutinante puede añadirse habitualmente en una cantidad del 1 a 30 % en peso en base al peso total de la mezcla que contiene el material activo de electrodo positivo. Ejemplos del aglutinante pueden ser fluoruro de polivinilideno, alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de flúor, diversos copolímeros, y similares.

El relleno puede utilizarse opcionalmente como componente para suprimir la expansión de un electrodo positivo, y no está particularmente limitado siempre que el relleno sea un material fibroso mientras no se provoque un cambio químico en la batería. Por ejemplo, se utilizan polímeros olefinicos tales como polietileno y polipropileno, y materiales fibrosos tales como fibras de vidrio y fibras de carbono.

El electrodo negativo se fabrica recubriendo, secando y prensando el material activo de electrodo negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo y, si es necesario, puede incluir opcional y adicionalmente el material conductor, aglutinante, relleno y similares anteriormente mencionados.

El material activo de electrodo negativo puede incluir uno o más materiales a base de carbono seleccionados del grupo que consiste en grafito cristalino artificial, grafito cristalino natural, carbono duro amorfo, carbono blando de baja cristalinidad, negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, Super-P, grafeno y carbono fibroso, materiales a base de Si, óxidos compuestos metálicos tales como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos de los grupos 1, 2, 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); metales de litio; aleaciones de litio; aleaciones a base de silicio; aleaciones a base de estaño; óxidos a base de metales como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 ; un polímero conductor como el poliacetileno; materiales a base de Li-Co-Ni; óxido de titanio; óxido de litio y titanio, y similares, pero sin limitarse a los mismos.

El colector de corriente de electrodo negativo suele tener un grosor de 3 a 500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que la batería correspondiente tenga una alta conductividad mientras no se cause un cambio químico en la batería, y por ejemplo, puede estar formado por cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio o carbono cocido, o un material formado por tratamiento superficial g de una superficie de cobre o acero inoxidable con carbono, níquel, titanio, plata o similares, o puede utilizar una aleación de aluminio-cadmio o similares. Además, de forma similar al colector de corriente de electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener protuberancias y depresiones finas formadas en una superficie del mismo para mejorar la adherencia de un material activo de electrodo negativo, y puede estar formado de diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumoso y una estructura de material textil no tejido.

El separador se interpone preferiblemente entre el electrodo negativo y el electrodo positivo. Como separador, se utiliza una película fina aislante con una permeabilidad iónica y una resistencia mecánica elevadas. El separador suele tener un diámetro de poro de 0,01 a 10 μm y un grosor de 5 a 300 μm . Como separador se utilizan láminas o materiales textiles no tejidos hechos de un polímero a base de olefinas, como polipropileno, fibra de vidrio o polietileno, que tienen resistencia química e hidrofobicidad. Cuando se emplea como electrolito un electrolito sólido tal como un polímero, el electrolito sólido también puede servir como separador y electrolito.

El conjunto de electrodo que tiene tal configuración puede ser un conjunto de electrodo de tipo apilado en el que las capas se apilan secuencialmente en el orden de un electrodo positivo/separador/electrodo negativo...., o un conjunto de electrodo de tipo rollo que tiene una estructura en la que los electrodos negativos y los electrodos positivos se enrollan interponiendo un separador entre los mismos, o un conjunto de electrodo de tipo apilado-plegado que tiene una estructura en la que se fabrican bicélulas y/o células completas y se enrollan en una película de separación, como se ha descrito anteriormente.

Mientras tanto, el conjunto de electrodo fabricado como se ha descrito anteriormente se aloja en una carcasa de batería junto con un electrolito no acuoso, y se impregna con el electrolito no acuoso.

El electrolito no acuoso está compuesto por un electrolito líquido y una sal de litio, y como electrolito líquido se utiliza un disolvente orgánico no acuoso.

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

La sal de litio es un material fácilmente soluble en el electrolito no acuoso anteriormente mencionado. La sal de litio puede incluir, por ejemplo, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, tetrafenil borato de litio e imida.

Además, para mejorar las características de carga y descarga y la resistencia a la llama, por ejemplo, piridina, trietilfosfito, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glicina, triamida hexafosfórica, derivados nitrobenzénicos, azufre, tintes de imina de quinona, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquiléter de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, o similares, pueden añadirse al electrolito. En algunos casos, para conferir incombustibilidad, el electrolito puede incluir además disolventes que contengan halógenos, como el tetracloruro de carbono y el trifluoruro de etileno. Además, para mejorar las características de retención a alta temperatura, el electrolito puede incluir además dióxido de carbono gaseoso. Además, puede incluir carbonato de fluoroetileno (FEC), sultona de propeno (PRS) y similares.

La carcasa de batería puede ser de tipo bolsa, hecha de una lámina de laminación que incluye una capa selladora interior/capa metálica/capa de recubrimiento exterior, una carcasa metálica prismática o cilíndrica hecha de metal.

Descripción de las figuras

La FIG. 1 es un gráfico que muestra un aumento del sobrevoltaje y una disminución de la capacidad a medida que avanza un ciclo según el ejemplo de referencia 1.

La FIG. 2 es un gráfico que muestra una disminución del sobrevoltaje y la recuperación de la capacidad cuando se realiza un tratamiento a alta temperatura según el ejemplo 1 después de que proceda un ciclo según el ejemplo experimental 1.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra un cambio en OCV según los ciclos del ejemplo experimental 2.

La FIG. 4 es un gráfico que muestra una tasa de retención de capacidad según los ciclos del ejemplo experimental 3.

Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo, la presente divulgación se describirá con más detalle a través de ejemplos, pero los siguientes ejemplos son solo con fines ilustrativos, y el alcance de la presente divulgación no se limita a los mismos.

Ejemplo de preparación

Fabricación de electrodo positivo

Se utilizó 0,5Li₂MnO₃-0,5Li(Ni_{0,45}Mn_{0,35}Ni_{0,20})O₂ como material activo de electrodo positivo, y el material conductor (negro de humo) y el aglutinante (PVdF) se añadieron en una proporción ponderal de 90: 5: 4 a NMP(N-metil-2-pirrolidona), y se mezclaron para preparar una mezcla de electrodo positivo.

La mezcla preparada para el electrodo positivo se recubrió sobre una lámina de aluminio de 20 μm de grosor hasta

alcanzar un grosor de 80 μm , después se laminó y se secó para fabricar un electrodo positivo.

Fabricación de electrodo negativo

5 Se utilizó grafito artificial como electrodo positivo, y el material conductor (negro de humo), y el aglutinante (PVdF) se añadieron en una proporción ponderal de 95:3: 2 a NMP(N-metil-2-pirrolidona) y se mezclaron para preparar una mezcla de electrodo negativo.

10 La mezcla preparada para el electrodo negativo se recubrió sobre una lámina de cobre de 20 μm de grosor hasta alcanzar un grosor de 80 μm , después se laminó y se secó para fabricar un electrodo negativo.

Fabricación de célula de batería

15 Entre el electrodo positivo y el electrodo negativo se interpuso un separador (DB0901, composición BA1 SRS, grosor: 18 μm , tela 9 μm , grosor total del revestimiento de 9 μm , revestido hasta un grosor de 4,5 μm por una superficie de SRS), y se laminó a una presión lineal de 1 kgf/mm para fabricar un conjunto de electrodo. A continuación, el conjunto de electrodo se alojó en una carcasa de batería de tipo bolsa, y se le añadió un electrolito no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etilo, carbonato de dimetilo y carbonato de etilo y metilo en una proporción de volumen de 1:1:1 y una solución electrolítica no acuosa que contenía 1M LiPF_6 como sal de litio, para
20 fabricar una célula de batería de litio de tipo bolsa.

Ejemplo de referencia 1

25 Se repitió el proceso de carga de la célula de batería de litio preparada en el ejemplo de preparación hasta 4,2 V a 0,33 C y de descarga hasta 2,5 V a 1,0 C para medir los cambios de capacidad y voltaje según el desarrollo del ciclo.

En la FIG. 1 se muestran los resultados de realizar el ciclo hasta 40 veces.

30 Haciendo referencia a la FIG. 1, puede verse que a medida que avanza el ciclo, los cambios en la capacidad y el voltaje se mueven a lo largo de una dirección de flecha, de modo que el sobrevoltaje aumenta y la capacidad disminuye.

Ejemplo 1

35 La capacidad de descarga se midió con un dispositivo de carga/descarga de la empresa PNE mientras se repetía el proceso de carga de la célula de batería de litio preparada en el ejemplo de preparación hasta 4,2 V a 0,33 C en una cámara a 25 °C y se descargaba hasta 2,5 V a 1,0 C. Cuando la capacidad de descarga alcanzó aproximadamente el 90 % de la capacidad de descarga inicial (tasa de degradación: 10 %, 40 ciclos), se detuvo el ciclo. La célula de
40 batería se sometió a un tratamiento a alta temperatura a 80 °C durante 6 horas en un estado de SOC 0.

Ejemplo experimental 1

45 El proceso de cargar la célula de batería sometida al tratamiento a alta temperatura del ejemplo 1 hasta 4,2 V a 0,33 C y de descargarla hasta 2,5 V a 1,0 C se repitió una vez para medir los cambios de capacidad y voltaje, y los resultados se muestran en la FIG. 2.

Haciendo referencia a la FIG. 2, puede verse que casi el mismo aspecto que la capacidad inicial y el voltaje fue exhibido por el tratamiento a alta temperatura.

50 Para mostrar más claramente la recuperación debida al tratamiento a alta temperatura, se han indicado en gris el aumento de voltaje y la disminución de capacidad según el ciclo anterior al tratamiento a alta temperatura.

Ejemplos comparativos 1 a 2 y ejemplos 2 a 3

55 Se prepararon cuatro células de batería de litio preparadas en los ejemplos de preparación La capacidad de descarga se midió con un dispositivo de carga/descarga (PNE Company) mientras se repetía el proceso de cargar la célula de batería de litio a 4,2 V a 0,33 C en una cámara a 25 °C y descargarla a 2,5 V a 1,0 e. Cuando la capacidad de descarga alcanzó aproximadamente el 90 % de la capacidad de descarga inicial (tasa de degradación: 10 %, 40
60 ciclos), se detuvo el ciclo. Dos de las células de batería de litio se almacenaron a 25 °C durante 6 horas en el estado de SOC 0, las otras dos se sometieron al tratamiento a alta temperatura (almacenadas) a 80 °C durante 6 horas.

Ejemplo experimental 2

65 Se repitió de nuevo el proceso de carga de las células de batería de litio de los ejemplos comparativos 1 a 2 y los ejemplos 2 a 3 hasta 4,2 V a 0,33 C y de descarga hasta 2,5 V a 1,0 C.

Mientras se descargaban las células de batería de los ejemplos comparativos 1 a 2 y de los ejemplos 2 a 3 desde el principio hasta el momento en que la capacidad de descarga se convertía en aproximadamente el 90 % de la capacidad de descarga inicial (tasa de degradación: 10 %, 40 ciclos), cada ciclo tenía un tiempo de descanso en el que no se permitía que fluyera la electricidad cuando la descarga completaba la correspondiente sección de CV de corte de descarga (aproximadamente 30 minutos). La diferencia de los valores OCV en los últimos 30 minutos inmediatamente después de que se completara la descarga se midió como un valor delta, y luego, la diferencia de los valores OCV durante el tiempo de descanso según el procedimiento del ciclo después del almacenamiento o tratamiento a alta temperatura se midió como un valor delta. Los resultados se mostraron en la FIG. 3 a continuación.

En este caso, un aumento en la diferencia de los valores OCV, es decir, el valor delta indica que se aplicó tanto sobrevoltaje y se resolvió durante el tiempo de reposo, y por tanto, es estable para ir en una dirección decreciente.

Mientras tanto, en la figura, cada gráfico de los ejemplos comparativos y de los ejemplos se superpone y aparece como un único gráfico.

Haciendo referencia a la FIG. 3, puede verse que la célula de batería de litio del ejemplo 1 sometida al tratamiento a alta temperatura induce una disminución de OCV después del tratamiento a alta temperatura y progresa de forma estable, mientras que la célula de batería de litio del ejemplo comparativo 1 no sometida al tratamiento a alta temperatura exhibe una forma de progresión de degradación en la que aumenta OCV.

Ejemplo experimental 3

Se repitió de nuevo el proceso de carga de las células de batería de litio de los ejemplos comparativos 1 a 2 y los ejemplos 2 a 3 hasta 4,2 V a 0,33 C y de descarga hasta 2,5 V a 1,0 C.

La tasa de retención de capacidad según el ciclo antes y después del tratamiento de las células de batería de litio de los ejemplos comparativos 1 ~ 2 y los ejemplos 2 ~ 3 se midió desde el principio (dispositivo de carga/descarga fabricado por la empresa PNE), y los resultados se mostraron en la FIG. 4 a continuación.

Haciendo referencia a la FIG. 4, puede verse que la célula de batería de litio del ejemplo 1 sometida al tratamiento a alta temperatura recuperó casi el 98 % o más de la capacidad después del tratamiento a alta temperatura, y luego, esta capacidad se mantuvo a una tasa de retención de capacidad del 95 % o más durante 100 ciclos o más (durante 140 ciclos o más en el gráfico), mientras que la tasa de retención de capacidad de la célula de batería de litio del ejemplo comparativo 1 no sometida al tratamiento a alta temperatura disminuyó rápidamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método de recuperación de una célula de batería de litio degradada,

5 estando la célula de batería de litio configurada de modo que un conjunto de electrodo que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre los mismos está impregnado con un electrolito no acuoso e incrustado en una carcasa de batería,

comprendiendo el método

10 someter la célula de batería de litio degradada en un 5 % o más a un tratamiento a alta temperatura durante de 2 a 6 horas a una temperatura que oscila entre 75 °C y 90 °C en un estado totalmente descargado, y

15 en el que la célula de batería de litio sometida al tratamiento a alta temperatura recupera la capacidad de descarga hasta el 98 % o más de una capacidad de descarga que aparece a partir de una primera carga y descarga,

en el que la célula de batería de litio que va a someterse al tratamiento a alta temperatura es una célula de batería de litio que satisface la siguiente fórmula condicional 1:

20
$$\text{Tasa de degradación (x \%)} = (\text{Capacidad de descarga inicial} - \text{capacidad de descarga del enésimo ciclo}) / (\text{Capacidad de descarga inicial}) \times 100 \geq 5$$

en donde n es un número entero de 2 o más.

25 2. El método según la reivindicación 1, en el que el tratamiento a alta temperatura se realiza a 80 °C durante 6 horas.

3. El método según la reivindicación 1, en el que la degradación se calcula a partir de una relación de reducción de la capacidad en base a una capacidad de descarga inicial cuando la carga y la descarga se realizan repetidamente.

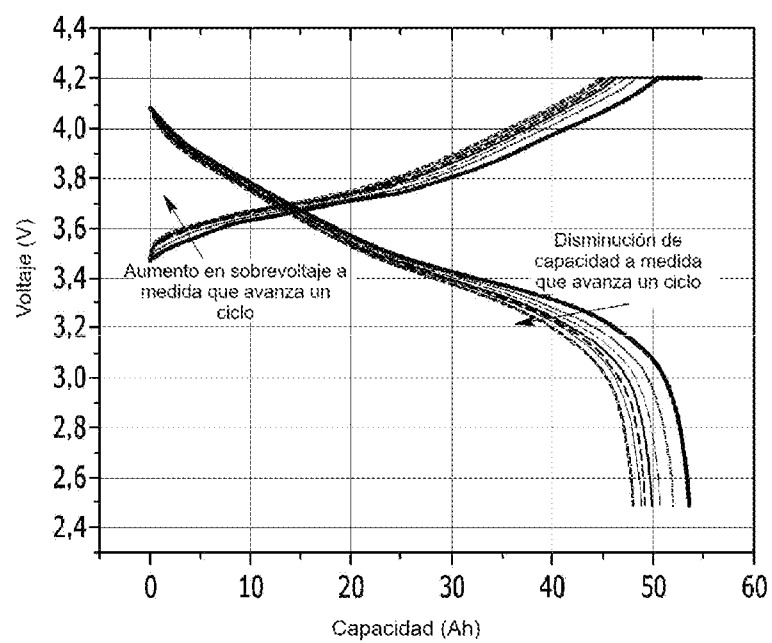
30 4. El método según la reivindicación 1, en el que la descarga completa es SOC 0 a 1.

5. El método según la reivindicación 1, en el que la célula de batería de litio que tiene una tasa de degradación del 10 % al 50 % se somete al tratamiento a alta temperatura.

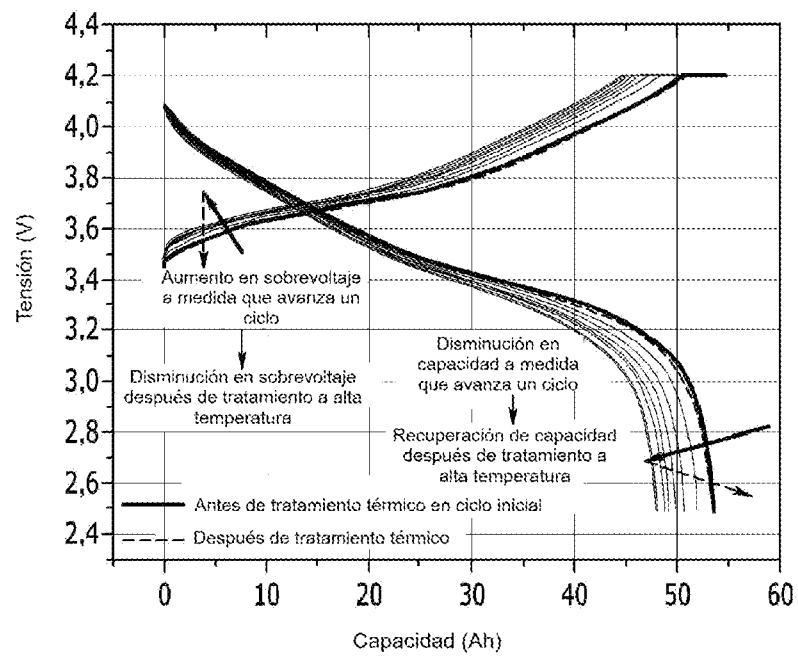
35 6. El método según la reivindicación 1, en el que la célula de batería de litio que tiene la tasa de degradación del 10 % al 15 % se somete al tratamiento a alta temperatura.

40 7. El método según la reivindicación 1, en el que la célula de batería de litio sometida al tratamiento a alta temperatura presenta una tasa de retención de capacidad del 95 % o más durante 100 ciclos después del tratamiento a alta temperatura.

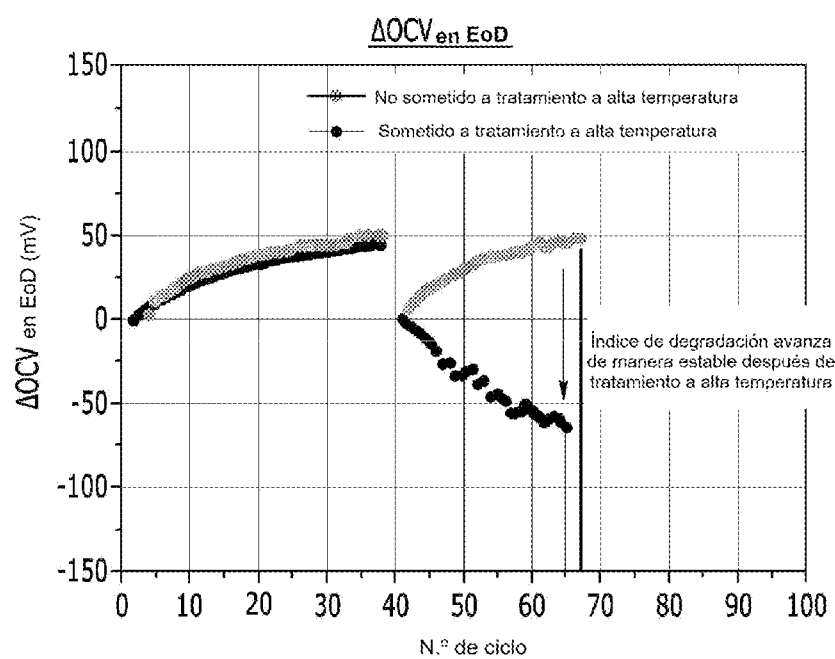
[FIG. 1]



【FIG. 2】



[FIG. 3]



【FIG. 4】

