

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 574**

51 Int. Cl.:

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H05B 6/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2019** **PCT/KR2019/006570**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2019** **WO19231277**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2019** **E 19810358 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 3709429**

54 Título: **Método de fabricación de batería secundaria de litio**

30 Prioridad:

31.05.2018 KR 20180062561

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.08.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHIN, WON KYUNG;
AHN, KYOUNG HO;
LEE, JAE WON y
LEE, CHUL HAENG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 976 574 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 fabricación de batería secundaria de litio

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0062561, presentada el 31 de mayo de 2018, en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

10 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para fabricar una batería secundaria de litio y, más específicamente, a un método para fabricar una batería secundaria de litio con rendimiento y seguridad de la batería mejorados usando un elemento de fijación que tiene medios de generación de campos electromagnéticos para curar por calor de manera uniforme una composición para un electrolito polimérico en gel.

Antecedentes de la técnica

Recientemente, a medida que ha aumentado rápidamente la demanda de productos electrónicos portátiles tales como ordenadores portátiles, videocámaras y teléfonos móviles y se ha tomado en serio el desarrollo de vehículos eléctricos, baterías de almacenamiento para almacenar energía, robots, satélites, y similares, se ha realizado activamente investigación sobre baterías secundarias de alto rendimiento capaces de carga y descarga repetitiva. Actualmente, las baterías secundarias comercialmente disponibles incluyen baterías de níquel-cadmio, baterías de níquel-hidrógeno, baterías de níquel-zinc, baterías secundarias de litio, y similares. Entre las anteriores, las baterías secundarias de litio tienen un efecto de memoria pequeño en comparación con las baterías secundarias a base de níquel y, por tanto, se cargan y descargan libremente, tienen una tasa de autodescarga muy baja y una alta densidad de energía.

En una batería secundaria típica, se ha usado principalmente un electrolito líquido, particularmente, un electrolito líquido orgánico conductor iónico en el que se disuelve una sal en un disolvente orgánico no acuoso.

Sin embargo, cuando se usa un electrolito líquido tal como se describió anteriormente, existen posibilidades significativas de que se degenere un material de electrodo y se volatilice un disolvente orgánico. Además, existen problemas de seguridad tales como combustión debido al aumento de temperatura en la propia batería y los alrededores de la misma. En particular, una batería secundaria de litio tiene el problema de que se aumenta el grosor de una batería, durante la carga/descarga, debido a la generación de gas en el interior de la batería provocada por la descomposición de un disolvente orgánico de carbonato y/o una reacción secundaria entre el disolvente orgánico y un electrodo. Como resultado, el deterioro en el rendimiento y la seguridad de la batería es inevitable.

Por otro lado, un electrolito polimérico en gel tiene excelente seguridad electroquímica, y debido a la adhesión inherente en el gel, se mejora la adhesión entre un electrodo y el electrolito de modo que puede fabricarse una batería de película delgada. Por tanto, se ha aplicado un electrolito polimérico en gel a diversas baterías secundarias de litio en los últimos años.

Los métodos típicos para formar un electrolito polimérico en gel incluyen colada en disolución, fusión en caliente, reticulación *in situ*, y similares. La colada en disolución es un método en el que se somete a colada una composición para un electrolito y luego se seca para prepararse en forma de película, y existe la limitación de que debe usarse un disolvente de alto punto de ebullición para impedir que un disolvente orgánico se volatilice durante el procedimiento de secado. La fusión en caliente es un método en el que una composición para un electrolito en el que se funde un polímero a una alta temperatura se somete a colada en película y luego se enfría a temperatura ambiente, y existe el problema de que no puede usarse un disolvente orgánico tiene un punto de ebullición bajo puesto que el polímero debe fusionarse a una alta temperatura.

La reticulación *in situ* es un método en el que una composición para un electrolito polimérico en gel que incluye un precursor polimérico capaz de reticularse tal como un oligómero se inyecta en una carcasa de batería que tiene un conjunto de electrodos y luego se cura. En general, para curar por calor una composición para un electrolito polimérico en gel, se usa un método en el que se aplica luz o calor directamente en el exterior de una carcasa.

Sin embargo, cuando se realiza un procedimiento de curado usando medios de emisión de luz o medios de generación de calor ubicados cerca del lado exterior de la carcasa, existe el problema de que no se cura de manera uniforme una composición para un electrolito polimérico en gel.

Por consiguiente, cuando se fabrica una batería secundaria de litio de tipo inyección de líquido, existe la necesidad de desarrollar un método para fabricar una batería secundaria de litio con propiedades de capacidad, propiedades de vida útil y seguridad de batería mejoradas curando por calor de manera uniforme una composición para un

electrolito polimérico en gel para reducir la resistencia de interfase de la batería.

El documento de patente 2 describe una matriz de curado para fabricar un electrolito polimérico en gel, y un método para fabricar una celda de batería con electrolito polimérico en gel usando la misma, comprendiendo la matriz de curado: una primera matriz que tiene una parte rebajada, que está formada en el interior de una carcasa de batería y tiene una celda de batería de procesamiento montada en la misma y que incluye un conjunto de electrodos y una composición para formar el electrolito polimérico en gel; y una segunda matriz acoplada a la primera matriz para sellar la celda de batería de procesamiento montada en la parte rebajada. El documento usa un hilo térmico para el curado.

(Documento de patente 1) Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2008-130453

(Documento de patente 2) EP 3 327 852 A1

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un método para fabricar una batería secundaria de litio con propiedades de vida útil, propiedades de capacidad y seguridad de batería mejoradas curando por calor de manera uniforme una composición para un electrolito polimérico en gel para reducir la resistencia de interfase de la batería.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar una batería secundaria de litio, incluyendo el método inyectar una composición para un electrolito polimérico en gel en una carcasa de batería secundaria de litio que tiene un conjunto de electrodos que incluye un colector de corriente metálico de electrodo y luego sellar la misma, colocar la carcasa de batería secundaria de litio en el interior de un elemento de fijación que tiene medios de generación de campos electromagnéticos, y calentar el colector de corriente metálico de electrodo usando los medios de generación de campos electromagnéticos, para curar por calor la composición para un electrolito polimérico en gel.

Los medios de generación de campos electromagnéticos de la presente invención son un inductor que incluye una bobina de devanado.

Mientras tanto, el elemento de fijación puede incluir una placa superior y una placa inferior.

Además, al menos una de la placa superior y la placa inferior del elemento de fijación puede moverse hacia arriba y hacia abajo.

En este momento, los medios de generación de campos electromagnéticos pueden estar incorporados en el interior de al menos una de la placa superior y la placa inferior.

Los medios de generación de campos electromagnéticos pueden generar una corriente de inducción de modo que el colector de corriente metálico de electrodo se calienta en unas condiciones de temperatura de 30 °C a 150 °C.

Al menos una de la placa superior y la placa inferior puede moverse hacia arriba y hacia abajo para aplicar la presión de 0,1 kgf/cm² a 1.000 kgf/cm² a la carcasa de batería secundaria de litio.

Efectos ventajosos

Según el método de fabricación de la presente invención, se usa una bobina de devanado como medios de generación de campos electromagnéticos en lugar de medios de calentamiento directos de modo que el calor no se aplica directamente al exterior de una carcasa de batería secundaria de litio, sino que un colector de corriente metálico ubicado en el interior de la carcasa de batería se calienta mediante una corriente de inducción para curar una composición para un electrolito polimérico en gel. Como resultado, a diferencia de un método típico en el que se aplica calor desde el exterior de una carcasa de batería, se transfiere calor de manera uniforme desde el interior y el exterior de un conjunto de electrodos que incluye el colector de corriente para curar por calor de manera uniforme la composición para un electrolito polimérico en gel, reduciendo de ese modo la resistencia de interfase en el interior de una batería y mejorando las propiedades de vida útil, las propiedades de capacidad y la seguridad de la batería.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 es un gráfico que muestra los resultados de medir la resistencia de impedancia de una batería secundaria de litio que se midieron según el ejemplo experimental 1.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención que se define en las reivindicaciones adjuntas.

Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones de la presente invención no deben interpretarse como limitados a tener el significado definido en los diccionarios usados habitualmente. Se entenderá adicionalmente que las expresiones o los términos deben interpretarse como que tienen significados que son consecuentes con sus significados en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera adecuada el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

La terminología usada en el presente documento es con el propósito de describir únicamente realizaciones a modo de ejemplo particulares y no se pretende que limiten la presente invención. Los términos de una forma singular pueden incluir las formas plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Se entenderá adicionalmente que los términos "incluir", "comprender" o "tener" cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos mencionados, o combinaciones de los mismos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos.

Un método para fabricar una batería secundaria de litio según la presente invención incluye (1) inyectar una composición para un electrolito polimérico en gel en una carcasa de batería secundaria de litio que tiene un conjunto de electrodos que incluye un colector de corriente metálico de electrodo y luego sellar la misma, (2) colocar la carcasa de batería secundaria de litio en el interior de un elemento de fijación que tiene medios de generación de campos electromagnéticos, y (3) calentar el colector de corriente metálico de electrodo usando los medios de generación de campos electromagnéticos, para curar por calor la composición para un electrolito polimérico en gel. A continuación en el presente documento, se describirá con detalle cada etapa.

(1) Inyección de composición para electrolito polimérico en gel

En primer lugar, se describirá una etapa de inyectar una composición para un electrolito polimérico en gel. Cuando se usa un electrolito polimérico en gel como electrolito de una batería secundaria de litio, normalmente, se inyecta una composición para un electrolito polimérico en gel que incluye un precursor polimérico capaz de reticularse tal como un oligómero para formar el electrolito polimérico en gel.

En primer lugar, un conjunto de electrodos que incluye un colector de corriente metálico de electrodo se inserta en una carcasa de batería secundaria de litio y, luego se inyecta en la misma la composición para un electrolito polimérico en gel.

El conjunto de electrodos es una estructura en la que se laminan secuencialmente un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo. Mientras tanto, un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador que se usen habitualmente en la técnica pueden usarse sin limitación particular como electrodo positivo, electrodo negativo y separador.

Por ejemplo, el electrodo positivo puede prepararse recubriendo un colector de corriente metálico de electrodo positivo con una suspensión de material activo de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un material conductor y un disolvente.

El colector de corriente metálico de electrodo positivo tiene normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm . Siempre que el colector de corriente metálico de electrodo positivo tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería, la clase del mismo no está particularmente limitada. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalación y desintercalación reversible de litio y, específicamente, puede incluir un óxido compuesto de litio-metal que contiene uno o más metales tales como cobalto, manganeso, níquel o aluminio, y litio. Más específicamente, el óxido compuesto de litio-metal puede ser un óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), un óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_1}\text{Mn}_{Y_1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_1 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_1}\text{Ni}_{Z_1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z_1 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_2}\text{Co}_{Y_2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_2 < 1$), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y_3}\text{Mn}_{Y_3}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_3 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_2}\text{Co}_{Z_2}\text{O}_4$ (donde $0 < Z_2 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (donde $0 < p_1 < 1$, $0 < q_1 < 1$, $0 < r_1 < 1$, $p_1 + q_1 + r_1 = 1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (donde $0 < p_2 < 2$, $0 < q_2 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_2 + q_2 + r_2 = 2$), etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_3}\text{Co}_{q_3}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_1})\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr,

Ti, Ta, Mg y Mo, y p3, q3, r3 y s1 son cada uno una fracción atómica de elementos independientes, donde $0 < p3 < 1$, $0 < q3 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s1 < 1$, $p3 + q3 + r3 + s1 = 1$) y similares, y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

El aglutinante es un componente para ayudar en el acoplamiento entre un material activo y un material conductor, y en el acoplamiento a un colector de corriente. Específicamente, los ejemplos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno (PE), polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho de nitrilo-butadieno, caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, y similares.

El material conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad de un material activo de electrodo positivo. El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Los ejemplos del agente conductor pueden incluir grafito; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; una fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra metálica; polvo metálico tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno, y similares. Los ejemplos específicos de un material conductor disponible comercialmente pueden incluir una serie de negro de acetileno (productos de Chevron Chemical Company), negro de Denka (producto de Denka Singapore Private Limited, Gulf Oil Company, etc.), negro de Ketjen, serie de EC (producto de Armac Company), Vulcan XC-72 (producto de Cabot Company) y Super P (producto de Timcal company).

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad tal que se logre una viscosidad preferida cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo y, de manera selectiva, el aglutinante y el agente conductor, y similares. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que la concentración de un sólido que incluye el material activo de electrodo positivo y, de manera selectiva el aglutinante y el material conductor sea del 5 % en peso al 70 % en peso, preferiblemente del 10 % en peso al 60 % en peso, más preferiblemente del 15 % en peso al 50 % en peso.

El electrodo negativo puede prepararse recubriendo un colector de corriente metálico de electrodo negativo con una suspensión de material activo de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un material conductor y un disolvente.

El colector de corriente metálico de electrodo negativo tiene normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente metálico de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, y similares. Además, como en el caso del colector de corriente de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo negativo para mejorar la fuerza de acoplamiento de un material activo de electrodo negativo, y el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas de tal como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de material textil no tejido.

Los ejemplos del material activo de electrodo negativo pueden incluir una o dos o más clases de materiales activos de electrodo negativo seleccionados del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial, un material carbonoso; un metal (Me) tal como un óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; una aleación compuesta por los metales (Me); un óxido (MeO_x) del metal (Me); y un material compuesto del metal (Me) y carbono.

Las descripciones del aglutinante, el material conductor y el disolvente son iguales que las descritas anteriormente y, por tanto, se omitirán descripciones detalladas de las mismas.

El separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se usa una película delgada aislante que tiene alta permeabilidad a los iones y resistencia mecánica para el mismo. El diámetro de poro del separador es normalmente de 0,01 μm a 10 μm , y el grosor del mismo es normalmente de 5 μm a 300 μm . Como para el separador, por ejemplo, se usa una lámina o un material textil no tejido fabricado de, por ejemplo, un polímero olefínico tal como polipropileno que es químicamente resistente e hidrófobo, fibra de vidrio o polietileno y similares.

En este momento, en el caso de la presente invención, como colector de corriente de electrodo usado en un electrodo positivo y/o un electrodo negativo, se usa el colector de corriente metálico de electrodo que tiene conductividad.

Normalmente, para curar por calor una composición para un electrolito polimérico en gel, se ha usado un método en

el que los medios de calentamiento directos están ubicados en el exterior de una carcasa de batería secundaria de litio y realizan calentamiento. Por ejemplo, se ha usado una cámara que mantiene unas condiciones de temperatura predeterminadas para calentar la carcasa de batería secundaria de litio.

5 Sin embargo, el método anterior tiene el problema de que la reacción de curado por calor de una composición para un electrolito polimérico en gel procede desde una porción adyacente a una dirección en la que se aplica calor, de modo que el grado al que la composición para un electrolito polimérico en gel se cura por calor en una batería secundaria de litio varía, lo que impide que se forme de manera uniforme un electrolito polimérico en gel.

10 Por consiguiente, para resolver el problema anterior, los presentes inventores han ideado un método en el que se calienta un colector de corriente metálico de electrodo con una corriente de inducción usando medios de generación de campos electromagnéticos, que se describirá a continuación, para curar por calor una composición para un electrolito polimérico en gel. Los medios de generación de campos electromagnéticos no generan calor por sí mismos, pero pueden generar una corriente de inducción para calentar un conductor (un cuerpo que va a calentarse)

15 a través del cual fluye corriente. Por consiguiente, cuando se proporcionan los medios de generación de campos electromagnéticos en un elemento de fijación para fijar una carcasa de batería, el colector de corriente metálico de electrodo que es un conductor se calienta para curar por calor de manera uniforme una composición para un electrolito polimérico en gel en el interior de la carcasa de batería.

20 En este momento, para permitir que fluya la corriente de inducción, se usa un colector de corriente metálico de electrodo como colector de corriente de electrodo, y como colector de corriente metálico de electrodo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, y similares. Sin embargo, la realización de la presente invención no se limita a los mismos. Cualquier metal que se usa

25 normalmente como colector de corriente de electrodo puede usarse sin limitación particular.

Mientras tanto, pueden usarse diversas carcasas de batería usadas en la técnica como carcasa de batería secundaria de litio sin limitación. Sin embargo, es preferible usar una carcasa de batería de tipo bolsa que no se vea afectada por el campo electromagnético.

30 La composición para un electrolito polimérico en gel inyectada en la carcasa de batería secundaria de litio incluye un precursor polimérico capaz de reticularse, una sal de litio, y un disolvente orgánico no acuoso. Como precursor polimérico capaz de reticularse, puede usarse sin limitación un precursor polimérico en forma de oligómero usado habitualmente en la técnica y similares.

35 Sin embargo, en el caso de la presente invención, puesto que se usan medios de generación de campos electromagnéticos para calentar un colector de corriente metálico en el interior de un conjunto de electrodos para curar una composición para un electrolito polimérico en gel, es preferible usar un precursor polimérico capaz de reticularse mediante un método de curado por calor.

40 La sal de litio se usa para conferir conductividad iónica, y los ejemplos específicos de la misma pueden incluir LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, cloroborano de litio, un ácido carboxílico alifático inferior de litio, y similares.

45 Como disolvente orgánico no acuoso, por ejemplo, puede usarse un disolvente orgánico no protónico, tal como N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, γ -butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxifurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoximetano, un derivado de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, un derivado de carbonato de propileno, un derivado de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y

50 propionato de etilo.

Además, pueden incluirse adicionalmente otros aditivos con el propósito de mejorar las propiedades de carga y descarga y la retardancia de la llama del electrolito polimérico en gel. Por ejemplo, puede incluirse piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafluorica, un derivado de nitrobenzono, azufre, un tinte de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, y similares. En algunos casos, puede

55 incluirse adicionalmente un disolvente que contiene halógeno tal como tetracloruro de carbono o trifluoruro de etileno para conferir no inflamabilidad, o puede incluirse adicionalmente un gas de dióxido de carbono para mejorar las propiedades de almacenamiento a alta temperatura.

60

Después de inyectarse la composición para un electrolito polimérico en gel, se sella la carcasa de batería secundaria de litio. Dependiendo de la clase de una carcasa de batería, puede variar un método de sellado. Por ejemplo, cuando se usa una carcasa de batería de tipo bolsa, la periferia exterior de la carcasa de batería puede fundirse

65 térmicamente para sellar la carcasa de batería.

(2) Colocación de carcasa de batería secundaria de litio en el interior de un elemento de fijación

A continuación, se describirá una etapa de colocar la carcasa de batería secundaria de litio. Específicamente, la etapa es una etapa de colocar la carcasa de batería secundaria de litio, en la que se inyecta la composición para un electrolito polimérico en gel, en el interior de un elemento de fijación que tiene medios de generación de campos electromagnéticos.

El elemento de fijación incluye una placa superior y una placa inferior.

En este momento, el elemento de fijación tiene medios de generación de campos electromagnéticos, y puede ser un elemento que tiene una placa superior y una placa inferior para fijar de manera simple la carcasa de batería secundaria de litio, o puede ser un elemento configurado de modo que al menos una de la placa superior y la placa inferior puede moverse hacia arriba y hacia abajo para aplicar presión a la carcasa de batería secundaria de litio. Cuando el elemento de fijación está configurado para poder aplicar presión a la carcasa de batería secundaria de litio, existen ventajas de que puede retirarse el gas generado durante la carga/descarga de una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio puede moldearse en una forma deseada que va a fabricarse.

Por ejemplo, cuando al menos una de la placa superior y la placa inferior del elemento de fijación se mueve hacia arriba y hacia abajo para aplicar presión, puede aplicarse una presión de 0,1 kgf/cm² a 1.000 kgf/cm², preferiblemente de 0,1 kgf/cm² a 500 kgf/cm², más preferiblemente de 0,1 kgf/cm² a 300 kgf/cm² a la carcasa de batería secundaria de litio. El intervalo anterior de presión puede variar dependiendo de la clase y la forma de una batería secundaria de litio que va a fabricarse. Sin embargo, cuando se aplica una presión de menos de 0,1 kgf/cm², el elemento de fijación y la carcasa de batería secundaria de litio no están en contacto suficiente entre sí, de modo que no se transfiere fácilmente calor en una batería secundaria de litio, lo que impide una generación de calor eficaz. Cuando se aplica una presión de más de 1.000 kgf/cm², puede dañarse físicamente la batería secundaria de litio. Por tanto, es preferible que se aplique la presión en el intervalo anterior.

Específicamente, colocar la carcasa de batería secundaria de litio en el interior del elemento de fijación es colocar la carcasa de batería secundaria de litio entre la placa superior y la placa inferior que constituye el elemento de fijación.

Mientras tanto, los medios de generación de campos electromagnéticos proporcionados en el elemento de fijación son medios para inducir que un conductor, que es un cuerpo que va a calentarse, se caliente por sí mismo, y usa un método de calentamiento por inducción que usa un campo electromagnético. En la presente invención, un cuerpo que va a calentarse es un colector de corriente metálico de electrodo, y los medios de generación de campos electromagnéticos no se calientan por sí mismos, sino que se calienta únicamente el colector de corriente metálico de electrodo.

Más específicamente, los medios de generación de campos electromagnéticos son un inductor que incluye una bobina de devanado. Cuando una corriente alterna fluye a través de la bobina de devanado, se forma un campo magnético alterno. En este momento, el campo magnético alterno se enfoca hacia un cuerpo que va a calentarse que tiene una permeabilidad mayor, lo que indica el grado al que se magnetiza un medio para un campo magnético dado. Cuando el campo magnético alterno se enfoca hacia un cuerpo que va a calentarse, según la ley de Faraday de inducción, se forma una corriente de Foucault en el cuerpo que va a calentarse. Debido a la resistencia de la corriente de Foucault y el cuerpo que va a calentarse, se genera calor por efecto Joule de modo que no se calientan los propios medios de generación de campos electromagnéticos, sino que únicamente se calienta el colector de corriente metálico de electrodo, que es un cuerpo que va a calentarse.

Los medios de generación de campos electromagnéticos proporcionados en el elemento de fijación pueden estar incorporados en al menos una de la placa superior y la placa inferior. Por ejemplo, la bobina de devanado puede estar incorporada en el interior de la placa superior y/o la placa inferior del elemento de fijación.

(3) Curado por calor de una composición para electrolito polimérico en gel

A continuación, se describirá una etapa de curado por calor de una composición para un electrolito polimérico en gel. Los medios de generación de campos electromagnéticos ubicados en el interior del elemento de fijación se hacen funcionar para calentar el colector de corriente metálico de electrodo, aumentando de ese modo la temperatura en el interior de una batería para curar por calor una composición para un electrolito polimérico en gel.

En general, para fabricar una batería secundaria de litio que usa un electrolito polimérico en gel, una composición para un electrolito polimérico en gel que incluye un precursor polimérico capaz de reticularse se cura usando luz o calor para gelificarse.

Mientras tanto, en el caso de la presente invención, puesto que se usan medios de generación de campos electromagnéticos para calentar un colector de corriente metálico en el interior de un conjunto de electrodos para curar una composición para un electrolito polimérico en gel, es preferible usar un precursor polimérico capaz de reticularse mediante un método de curado por calor.

Entre los métodos *in situ* típicos, cuando se usa un método de curado por calor, se calienta una composición para un electrolito polimérico en gel mediante medios de generación de calor ubicados cerca del lado exterior de una carcasa de batería que va a curarse por calor.

Sin embargo, puesto que la composición para un electrolito polimérico en gel incluye una sal de litio, otros agentes de reticulación, un disolvente orgánico y similares además del precursor polimérico, si una reacción de reticulación del precursor polimérico no avanza de manera uniforme en el interior de una batería, el grado de reticulación varía en el interior de la batería, de modo que puede haber una porción que está en contacto suficiente con una interfase de un electrodo y/o un separador y una porción que no lo está. En la porción que está en contacto suficiente, se produce de manera activa una reacción de transferencia de carga de los iones de litio. Sin embargo, en la porción que no lo está, puede ser difícil que se produzca una reacción de transferencia de carga, de modo que la distribución de corrientes en un electrodo se vuelve no uniforme y, por consiguiente, puede deteriorarse el rendimiento de la batería.

Por tanto, cuando se usa un electrolito polimérico en gel para resolver el problema anterior, para permitir un contacto suficiente en una batería, particularmente con una interfase de un electrodo o un separador, se calienta un colector de corriente metálico de electrodo usando medios de generación de campos electromagnéticos en la presente invención.

A diferencia de cuando se cura una composición para un electrolito polimérico en gel suministrándose calor de manera no uniforme a partir de los medios de generación de calor ubicados en el exterior de una carcasa de batería, cuando se cura una composición para un electrolito polimérico en gel calentando un colector de corriente metálico de electrodo usando un campo electromagnético, un electrolito polimérico en gel se cura de manera uniforme suministrándose calor desde el interior de una batería de modo que el electrolito polimérico en gel está en contacto suficiente con una interfase de un electrodo y/o un separador.

Mientras tanto, los medios de generación de campos electromagnéticos pueden generar una corriente de inducción de modo que el colector de corriente metálico de electrodo se calienta hasta una temperatura de 30 °C a 150 °C, preferiblemente de 35 °C a 130 °C, más preferiblemente de 40 °C a 120 °C. La temperatura puede ajustarse de manera adecuada teniendo en cuenta el tipo de batería que va a fabricarse finalmente, el tamaño de un colector de corriente de electrodo, el número de apilamientos de electrodos en un colector de corriente de electrodo, la capacidad de la batería, y similares.

Según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio, que se fabrica según el método para fabricar una batería secundaria de litio, como celda unitaria y un bloque de baterías que incluye la misma. El módulo de batería y el bloque de baterías incluyen la batería secundaria de litio que tiene alta capacidad, propiedades de tasa y propiedades de ciclo altas y, por tanto, pueden usarse como fuente de alimentación de un dispositivo de tamaño mediano y grande seleccionado del grupo que consiste en un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable y un sistema de almacenamiento de energía.

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención con referencia a ejemplos específicos. Sin embargo, los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos de la presente invención y no se pretende que limiten el alcance de la presente invención. Resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance y el espíritu de la invención, y resulta obvio que tales variaciones y modificaciones están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

1. Ejemplo 1

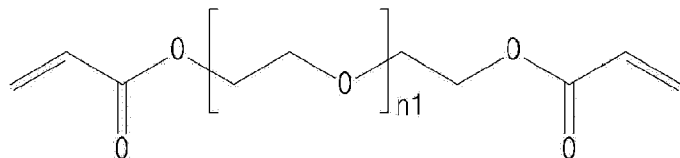
Se añadieron el 94 % en peso de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM) que es un material activo de electrodo positivo, el 3 % en peso de negro de carbono que es un material conductor, y el 3 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) que es un aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) que es un disolvente para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. Se aplicó la suspensión de material activo de electrodo positivo a una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de aproximadamente 20 μm , que es un colector de corriente de electrodo positivo, se secó y luego se prensó con rodillo para fabricar un electrodo positivo.

Se añadieron el 96 % en peso de polvo carbono que es un material activo de electrodo negativo, el 3 % en peso de PVDF que es un aglutinante, y el 1 % en peso de negro de carbono que es un material conductor a NMP que es un disolvente para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo. Se aplicó la suspensión de material activo de electrodo negativo a una película delgada de cobre (Cu) que tenía un grosor de aproximadamente 10 μm , que es un colector de corriente de electrodo negativo, se secó y luego se prensó con rodillo para fabricar un

electrodo negativo.

Se añadieron 5 g de un compuesto representado por la fórmula 1 ($n_1=3$) a continuación y 0,01 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo (n.º CAS 2589-57-3), que es un iniciador de polimerización, a 94,99 g de un disolvente orgánico en el que se disuelve 1 M de LiPF_6 en carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC) = 3:7 (razón volumétrica) para preparar una composición para un electrolito polimérico en gel.

[Fórmula 1]



Un conjunto de electrodos (número de apilamiento: 21) en el que se apilan 10 electrodos positivos, 11 electrodos negativos y 22 separadores compuestos por 3 capas de polipropileno/polietileno/polipropileno en el orden de separador/electrodo negativo/separador/electrodo positivo/separador, se colocó en el interior de una carcasa de batería (grosor: 3,5 mm, dimensión longitudinal: 96 mm, dimensión transversal: 38 mm, capacidad: 2 Ah) y luego se inyectó la composición para un electrolito polimérico en gel, y se selló la carcasa de batería.

Después de eso, se colocó la carcasa de batería entre una placa superior y una placa inferior de un dispositivo de fijación que tenía un inductor, y mientras se hacía funcionar el inductor para aplicar una corriente de 500 W durante 5 horas para mantener la temperatura de una batería a 60 °C, se curó un electrolito polimérico en gel para fabricar una batería secundaria de litio.

2. Ejemplo 2

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque el inductor se hizo funcionar para aplicar una corriente de 500 W durante 5 horas mientras que simultáneamente se aplicaba una presión de 0,5 kgf/cm².

Ejemplos comparativos

1. Ejemplo comparativo 1

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se almacenó la carcasa de batería en la que se inyectó la composición para un electrolito polimérico en gel y luego se selló en una cámara de una temperatura de 60 °C durante 5 horas para calentarse para curar un electrolito polimérico en gel.

2. Ejemplo comparativo 2

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en ejemplo comparativo 1 excepto que se colocó la carcasa de batería en la que se inyectó la composición para un electrolito polimérico en gel y luego se selló en una placa de calefacción de una temperatura de 60 °C y se calentó durante 5 horas para curar un electrolito polimérico en gel.

3. Ejemplo comparativo 3

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en ejemplo comparativo 2 excepto que se colocó la carcasa de batería en la que se inyectó la composición para un electrolito polimérico en gel y luego se selló en una placa de calefacción de una temperatura de 60 °C y se calentó durante 5 horas mientras que se aplicaba simultáneamente una presión de 0,5 kgf/cm².

[Ejemplos experimentales]

1. Ejemplo experimental 1: Medición de impedancia en c.a.

Se sometió la batería secundaria de litio fabricada en cada uno del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 3 a formación a una corriente de 200 mA (tasa de 0,1 C), y luego se sometió a una carga a CC/CV en las condiciones de 4,2 V, 666 mA (0,33 C, punto de corte de 0,05 C) y una descarga a CC en las condiciones de 3 V, 666 mA (0,33 C) tres veces. Después de eso, en las condiciones de temperatura de 25 °C y en el estado de carga (SOC) del 50 %, usando un analizador multi-impedancia (Biologic Company, nombre de modelo: VMP3), se midió la resistencia de impedancia en c.a. en el intervalo de 10 mHz a 100 kHz. Los resultados medidos se muestran en la figura 1.

Tal como se muestra en la figura 1, en el caso del ejemplo 1, puede confirmarse que la resistencia de interfase se redujo en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 3. Se considera que esto es porque, en el caso del ejemplo 1, se produjo una reacción de curado de un electrolito polimérico en gel desde el interior del conjunto de electrodos, de modo que las propiedades de la interfase entre un electrodo y el electrolito polimérico en gel que constituyen el conjunto de electrodos son excelentes.

2. Ejemplo experimental 2: Medición de resistencia en c.c. inicial

Se sometió la batería secundaria de litio fabricada en cada uno de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 3 a formación a una corriente de 200 mA (tasa de 0,1 C), y luego se sometió a una carga a CC/CV en las condiciones de 4,2 V, 666 mA (0,33 C, punto de corte de 0,05 C) y una descarga a CC en las condiciones de 3 V, 666 mA (0,33 C) tres veces. Después de eso, se registró la caída de tensión producida cuando una batería secundaria de litio totalmente cargada se descargó durante 10 segundos con una corriente de 5 A (2,5 C), y el valor de resistencia en c.c. inicial calculado usando la ley de Ohm ($R=V/I$) se muestra en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Resistencia en c.c. inicial (Ohm)
Ejemplo 1	0,04
Ejemplo 2	0,038
Ejemplo comparativo 1	0,044
Ejemplo comparativo 2	0,052
Ejemplo comparativo 3	0,051

En el caso de los ejemplos, puede confirmarse que la resistencia en c.c. inicial (resistencia de interfase) de la batería secundaria de litio es menor que la de los ejemplos comparativos. Se considera que en el caso de los ejemplos comparativos, se aplicó calor desde el exterior de la carcasa de batería secundaria de litio, de modo que el electrolito polimérico en gel no se formó de manera uniforme sobre la superficie del electrodo, permitiendo que la resistencia de interfase fuera mayor que la de los ejemplos.

3. Ejemplo experimental 3: Evaluación de propiedades de vida útil a temperatura ambiente

Se sometió la batería secundaria de litio fabricada en cada uno de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 3 a formación a una corriente de 200 mA (tasa de 0,1 C), y luego se sometió a una carga a CC/CV en las condiciones de 4,2 V, 666 mA (0,33 C, punto de corte de 0,05 C) y una descarga a CC en las condiciones de 3 V, 666 mA (0,33 C) 50 veces cada una a temperatura ambiente (25 °C). Después de eso, se ajustó la primera capacidad de descarga a una capacidad inicial y se comparó la 50ª capacidad de descarga con la capacidad inicial para calcular la tasa de retención de capacidad. Los resultados se muestran en la tabla 2.

[Tabla 2]

	Tasa de retención de capacidad (%)
Ejemplo 1	94
Ejemplo 2	95
Ejemplo comparativo 1	91
Ejemplo comparativo 2	88
Ejemplo comparativo 3	90

Haciendo referencia a la tabla 2, en el caso de los ejemplos, se formó de manera estable el electrolito polimérico en gel sobre la interfase de electrodo de modo que las propiedades de interfase del electrolito polimérico en gel fueron excelentes. Por tanto, puede confirmarse que se suprimió una reacción de deterioro adicional, mejorando de ese modo la tasa de retención de capacidad.

Por otro lado, en el caso de los ejemplos comparativos, se aplicó calor desde el exterior de la carcasa de batería, de modo que el electrolito polimérico en gel no se formó de manera uniforme sobre la superficie del electrodo, permitiendo que la tasa de retención de capacidad fuera relativamente menor.

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar una batería secundaria de litio, comprendiendo el método:
5 inyectar una composición para un electrolito polimérico en gel en una carcasa de batería secundaria de litio que tiene un conjunto de electrodos que incluye un colector de corriente metálico de electrodo y luego sellar la carcasa de batería secundaria de litio;
10 colocar la carcasa de batería secundaria de litio en el interior de un elemento de fijación que tiene medios de generación de campos electromagnéticos; y
15 calentar el colector de corriente metálico de electrodo usando los medios de generación de campos electromagnéticos, para curar por calor la composición para un electrolito polimérico en gel,
20 en el que los medios de generación de campos electromagnéticos son un inductor que incluye una bobina de devanado.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el elemento de fijación comprende una placa superior y una placa inferior.
3. Método según la reivindicación 2, en el que al menos una de la placa superior y la placa inferior del elemento de fijación puede moverse hacia arriba y hacia abajo.
4. Método según la reivindicación 2, en el que los medios de generación de campos electromagnéticos están incorporados en el interior de al menos una de la placa superior y la placa inferior.
5. Método según la reivindicación 1, en el que los medios de generación de campos electromagnéticos generan una corriente de inducción de modo que el colector de corriente metálico de electrodo se calienta en unas condiciones de temperatura de 30 °C a 150 °C.
6. Método según la reivindicación 1, en el que los medios de generación de campos electromagnéticos generan una corriente de inducción de modo que el colector de corriente metálico de electrodo se calienta en unas condiciones de temperatura de 35 °C a 130 °C.
7. Método según la reivindicación 1, en el que los medios de generación de campos electromagnéticos generan una corriente de inducción de modo que el colector de corriente metálico de electrodo se calienta en unas condiciones de temperatura de 40 °C a 120 °C.
8. Método según la reivindicación 2, en el que al menos una de la placa superior y la placa inferior se mueve hacia arriba y hacia abajo para aplicar la presión de 0,1 kgf/cm² a 1.000 kgf/cm² a la carcasa de batería secundaria de litio.
9. Método según la reivindicación 2, en el que al menos una de la placa superior y la placa inferior se mueve hacia arriba y hacia abajo para aplicar la presión de 0,1 kgf/cm² a 500 kgf/cm² a la carcasa de batería secundaria de litio.

FIG. 1

a 25°C, SOC = 50

