

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 975 913**

51 Int. Cl.:

H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2020 PCT/KR2020/015078**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2021 WO21086132**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2020 E 20881012 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024 EP 4044277**

54 Título: **Método de preparación de electrodo negativo**

30 Prioridad:

01.11.2019 KR 20190138873

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHAE, OH BYONG;
KIM, YE RI;
LEE, SU YEON y
HWANG, SEUNG HAE**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 975 913 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 preparación de electrodo negativo

5 **Campo técnico**Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

10 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0138873, presentada el 1 de noviembre de 2019.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a un método de preparación de un electrodo negativo que puede mejorar las características de vida útil de una batería eliminando eficazmente la humedad del electrodo negativo sometido a litación previa.

Antecedentes de la técnica

20 Los requisitos para el uso de energías alternativas o energías limpias han aumentado debido al rápido aumento del uso de combustibles fósiles y, como parte de esta tendencia, la generación de energía y el almacenamiento de electricidad mediante una reacción electroquímica son las áreas investigadas de la manera más activa.

25 Actualmente, un ejemplo típico de dispositivo electroquímico que usa energía electroquímica puede ser una batería secundaria y existe una tendencia a que su área de uso se expanda cada vez más. En los últimos años, la demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado significativamente a medida que han aumentado el desarrollo tecnológico y la demanda con respecto a dispositivos portátiles, tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles y cámaras. Entre estas baterías secundarias, las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía, es decir, alta capacidad, han sido objeto de considerable investigación y se han comercializado y usado ampliamente.

30 En general, una batería secundaria se compone de un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito y un separador. Entre estos componentes, el electrodo negativo incluye un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo negativo que está sobre el colector de corriente, en el que la capa de material activo de electrodo negativo incluye un material activo de electrodo negativo. Para aumentar la densidad de energía del electrodo negativo, se han usado diversos materiales activos de electrodo negativo, tales como silicio, pero existe una limitación en el sentido de que se reduce la capacidad de la batería y se degradan las características de vida útil debido a la alta capacidad irreversible.

35 Para abordar esta limitación, se ha introducido un método de litación previa en el que en primer lugar se llena con litio un sitio irreversible en el electrodo negativo. Como método de litación previa, existe un método en el que se intercala litio en el electrodo negativo mediante la impregnación de una celda simple, en el que se unen secuencialmente el electrodo negativo, el separador y el metal de litio, en una disolución de electrolito, y se separa el electrodo negativo con litio intercalado de la celda simple y luego se usa en una batería.

40 Se realiza un proceso de secado para eliminar un disolvente de la disolución de electrolito en el electrodo negativo sometido a litación previa, en el que, en este caso, el electrodo negativo y una interfaz de electrolito sólido (SEI) absorben inevitablemente una gran cantidad de humedad en una superficie del electrodo negativo. Por tanto, cuando el electrodo negativo que contiene humedad se usa en una batería, dado que se genera una cantidad excesiva de HF en la disolución de electrolito, la disolución del electrodo positivo puede ser intensa, también puede aumentar la resistencia de la batería y puede reducirse la seguridad debido a la generación de gas, y pueden degradarse las características de vida útil de la batería.

45 Por tanto, existe la necesidad de un método de preparación de un electrodo negativo que pueda eliminar eficazmente la humedad del electrodo negativo sometido a litación previa.

50 El documento US 2013/302688 A1 divulga un método de preparación de un electrodo negativo mediante someter a litación previa un electrodo en un conjunto de celdas mediante la aplicación de una corriente; separar el electrodo del conjunto; lavar el electrodo separado; y secarlo a temperatura ambiente.

55 El documento WO 2019/070896 A1 divulga un método de preparación de un electrodo negativo mediante formar una estructura de litación previa uniendo un electrodo preliminar y una lámina de metal de litio; sumergir la estructura de litación previa en una disolución que contiene una sal de litio y un disolvente para envejecerla; despegar el electrodo negativo preliminar de la estructura de litación previa; y secar el electrodo sometido a litación previa a vacío.

60 El documento KR 2019 0101807 A divulga un método de preparación de un electrodo negativo mediante formar una

estructura de litación previa uniendo un electrodo negativo preliminar y un polvo de metal de litio; sumergir la estructura en una disolución que contiene una sal de litio y un disolvente para envejecerla; lavar con DMC el electrodo negativo preliminar; y secar el electrodo negativo sometido a litación previa a una temperatura de 40 °C durante una hora en estado de vacío.

5

Divulgación de la invención

Problema técnico

10 Un aspecto de la presente invención proporciona un método de preparación de un electrodo negativo que puede eliminar la capacidad irreversible del electrodo negativo, puede disminuir la resistencia de una batería y puede mejorar las características de seguridad y vida útil.

Solución técnica

15

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un electrodo negativo que incluye las etapas de: formar una celda simple apilando secuencialmente un electrodo negativo preliminar, un separador y un metal de litio; aplicar una corriente después de sumergir la celda simple en una disolución de electrolito que contiene una sal de litio y un disolvente; separar el electrodo negativo preliminar de la celda simple después de retirar de la disolución de electrolito la celda simple sumergida en la disolución de electrolito; lavar el electrodo negativo preliminar separado; realizar un primer secado con el electrodo negativo preliminar lavado, a temperatura ambiente; y realizar un segundo secado con el primer electrodo negativo preliminar secado, a una temperatura de 30 °C a 70 °C en estado de vacío.

20

25

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un electrodo negativo que incluye las etapas de: formar una estructura de litación previa uniendo un electrodo negativo preliminar y un metal de litio; envejecer después de que se sumerge la estructura de litación previa en una disolución de electrolito que contiene una sal de litio y un disolvente; separar el electrodo negativo preliminar de la estructura de litación previa después de retirar de la disolución de electrolito la estructura de litación previa sumergida en la disolución de electrolito; lavar el electrodo negativo preliminar separado; realizar un primer secado con el electrodo negativo preliminar lavado, a temperatura ambiente; y realizar un segundo secado con el primer electrodo negativo preliminar secado, a una temperatura de 30 °C a 70 °C en estado de vacío.

30

Efectos ventajosos

35

Según la presente invención, dado que se realiza una litación previa, puede eliminarse la capacidad irreversible de un electrodo negativo. Además, dado que pueden eliminarse de manera efectiva la humedad en el electrodo negativo y una interfaz de electrolito sólido (SEI) formada sobre el electrodo negativo, se suprime la generación de HF en una disolución de electrolito y, por tanto, puede reducirse la resistencia de una batería y pueden mejorarse las características de seguridad y vida útil de la batería. Además, dado que se realizan secuencialmente un primer secado realizado a temperatura ambiente y un segundo secado realizado a una temperatura de 30 °C a 70 °C, pueden eliminarse secuencialmente un disolvente no acuoso y la humedad en el electrodo negativo y, por consiguiente, puede suprimirse una disminución de la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo negativo y entre un material activo de electrodo negativo y un colector de corriente para mejorar la vida útil de la batería.

40

45

Modo de llevar a cabo la invención

50 A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención con más detalle para permitir una comprensión más clara de la presente invención.

Se entenderá que las expresiones o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán como el significado definido en los diccionarios de uso habitual, y se entenderá además que las expresiones o términos deben interpretarse con un significado que concuerde con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basado en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las expresiones o términos para explicar de la mejor manera la invención.

55

La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones de ejemplo particulares únicamente y no pretende ser limitativa de la presente invención. En la memoria descriptiva, los términos de una forma en singular pueden incluir formas en plural a menos que se haga referencia a lo contrario.

60

Se entenderá además que los términos "incluyen", "comprenden" o "tienen", cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos.

65

Un método de preparación de un electrodo negativo según una realización de la presente invención incluye las etapas de: formar una celda simple apilando secuencialmente un electrodo negativo preliminar, un separador y un metal de litio (S1-1); aplicar una corriente después de sumergir la celda simple en una disolución de electrolito que contiene una sal de litio y un disolvente (S1-2); separar el electrodo negativo preliminar de la celda simple después de retirar de la disolución de electrolito la celda simple sumergida en la disolución de electrolito (S1-3); lavar el electrodo negativo preliminar separado (S1-4); realizar un primer secado con el electrodo negativo preliminar lavado, a temperatura ambiente (S1-5); y realizar un segundo secado con el primer electrodo negativo preliminar secado, a una temperatura de 30 °C a 70 °C en estado de vacío (S1-6).

En la etapa S1-1, el electrodo negativo preliminar puede incluir un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo negativo preliminar dispuesta sobre el colector de corriente.

El colector de corriente no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en una batería y, por ejemplo, pueden usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar. Además, el colector de corriente puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm, y pueden formarse irregularidades microscópicas en la superficie del colector de corriente para mejorar la adhesión del material activo. El colector de corriente, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de tela no tejida, y similares.

La capa de material activo de electrodo negativo preliminar puede estar dispuesta sobre el colector de corriente. Específicamente, la capa de material activo de electrodo negativo preliminar puede estar dispuesta en una o ambas superficies del colector de corriente.

La capa de material activo de electrodo negativo preliminar puede incluir un material activo de electrodo negativo.

Como material activo de electrodo negativo, puede usarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible. Ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo pueden ser un material carbonoso tal como carbono duro, carbono blando, grafito artificial, grafito natural, fibras de carbono grafitizadas y carbono amorfo; un compuesto metálico que puede alearse con litio tal como silicio (Si), aluminio (Al), estaño (Sn), plomo (Pb), zinc (Zn), bismuto (Bi), indio (In), magnesio (Mg), galio (Ga), cadmio (Cd), una aleación de Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; un óxido de metal que puede estar dopado y sin dopar con litio tal como SiO_x ($0 < x < 2$), SiO_2 , SnO_2 , óxido de vanadio y óxido de litio y vanadio; o un material compuesto que incluye el compuesto metálico y el material carbonoso tal como un material compuesto de Si-C o un material compuesto de Sn-C, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Específicamente, el material activo de electrodo negativo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un material carbonoso, SiO_x ($0 \leq x \leq 2$), SnO_2 , un material compuesto de Si-C y un material compuesto de Sn-C. Además, pueden usarse como material de carbono tanto carbono de baja cristalinidad como carbono de alta cristalinidad. Ejemplos típicos de carbono de baja cristalinidad pueden ser carbono blando y carbono duro, y ejemplos típicos de carbono de alta cristalinidad pueden ser grafito artificial o grafito natural irregular, plano, en escamas, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibras de carbono a base de brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase y carbono sinterizado a alta temperatura, tales como coques derivados de brea de petróleo o de alquitrán de hulla.

Más específicamente, el material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno de SiO_x ($0 \leq x < 2$) y un material a base de carbono. En particular, SiO_x ($0 \leq x < 2$) es ventajoso porque puede mejorar la capacidad del electrodo negativo, pero tiene una limitación en el sentido de que tiene una baja eficiencia inicial debido a su gran capacidad irreversible. Desde este punto de vista, dado que la capacidad irreversible del electrodo negativo puede reducirse cuando se sigue el método de preparación de un electrodo negativo según la presente invención, puede mantenerse la eficiencia inicial incluso aunque se incluya SiO_x ($0 \leq x < 2$) en el material activo de electrodo negativo y puede mejorarse la capacidad del electrodo negativo.

La capa de material activo de electrodo negativo preliminar puede incluir además un aglutinante. El aglutinante puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropil-celulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, poli(acrilato), un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado, poli(ácido acrílico) y un material que tiene hidrógeno del mismo sustituido por litio (Li), sodio (Na) o calcio (Ca), o puede incluir diversos copolímeros de los mismos.

La capa de material activo de electrodo negativo puede incluir además un agente conductor. El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y pueden usarse materiales conductores, por ejemplo, grafito tal como grafito natural y grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico y negro de Denka; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; tubos conductores

tales como nanotubos de carbono; polvo de fluorocarbono; polvo de metal tal como polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

5 La cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo negativo preliminar puede estar en un intervalo de 1 mg/cm² a 20 mg/cm², por ejemplo, de 5 mg/cm² a 10 mg/cm². Cuando se satisface el intervalo anterior, puede suprimirse la aplicación de un gran esfuerzo al electrodo negativo en un proceso de litación previa y puede minimizarse el daño al electrodo negativo.

10 El separador separa el electrodo negativo y el metal de litio y proporciona una trayectoria de movimiento de los iones de litio, en el que puede usarse cualquier separador como separador sin limitación particular siempre que se use normalmente en una batería secundaria, y particularmente, puede usarse un separador que tenga alta capacidad de retención de humedad para una disolución de electrolito, así como una baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito. Específicamente, puede usarse como separador una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse una tela no tejida porosa típica, por ejemplo, una tela no tejida formada por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno). Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente el separador que tiene una estructura de una única capa o de múltiples capas.

25 El metal de litio desempeña un papel en el suministro de litio al electrodo negativo preliminar. El metal de litio puede tener la forma de un electrodo formado por litio.

El metal de litio puede tener un grosor de 10 μm a 200 μm, pero la presente invención no se limita necesariamente a ello.

30 El electrodo negativo preliminar, el separador y el metal de litio pueden apilarse secuencialmente y mediante este proceso puede formarse una celda simple. La celda simple puede componerse de una pluralidad de electrodos negativos preliminares, una pluralidad de separadores y una pluralidad de metales de litio, y el electrodo negativo preliminar y el metal de litio pueden estar separados por el separador.

35 En la etapa S1-2, puede sumergirse la celda simple en una disolución de electrolito.

La disolución de electrolito puede incluir una disolución de electrolito orgánico o una disolución de electrolito inorgánico, pero la presente invención no se limita a las mismas.

40 Específicamente, la disolución de electrolito puede incluir un disolvente orgánico no acuoso y una sal de litio.

45 Como disolvente orgánico no acuoso, por ejemplo, puede usarse un disolvente aprótico, tal como N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de etil-metilo, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, γ-butirolactona, 1,2-dimetoxi-etano, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, diemtilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoxi-metano, un derivado de dioxolano, sulfolano, metil-sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, un derivado de carbonato de propileno, un derivado de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo, y pueden mezclarse y usarse dos o más de los mismos.

50 En particular, entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, dado que el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, como carbonato cíclico, disocian bien una sal de litio debido a la alta permitividad como disolvente orgánico altamente viscoso, puede usarse preferiblemente el carbonato cíclico. Dado que puede prepararse un electrolito que tiene alta conductividad eléctrica cuando se mezcla el carbonato cíclico anterior con carbonato lineal de baja viscosidad y baja permitividad, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, en una razón apropiada y se usa, puede usarse más preferiblemente el carbonato cíclico.

55 La sal de litio es un material que es fácilmente soluble en el disolvente orgánico no acuoso, en el que, por ejemplo, puede usarse al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F⁻, Cl⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ y (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ como anión de la sal de litio.

60 La sal de litio puede incluirse en una cantidad de 0,5 M a 3 M en la disolución de electrolito, y puede incluirse específicamente en una cantidad de 0,7 M a 1,5 M. Cuando se satisface el intervalo anterior, existe una ventaja en el sentido de que puede lograrse una litación previa estable sin resistencia significativa.

La aplicación de corriente desempeña un papel ayudando al movimiento de los iones de litio desde el metal de litio hasta el electrodo negativo preliminar.

5 La intensidad de la corriente puede estar en un intervalo de 0,1 mA/cm² a 10 mA/cm², y específicamente puede estar en un intervalo de 0,5 mA/cm² a 2 mA/cm². Cuando se satisface el intervalo anterior, es posible una litación previa estable.

10 El electrodo negativo preliminar puede cargarse desde un SOC del 5 % hasta un SOC del 50 %, por ejemplo, desde un SOC del 10 % hasta un SOC del 30 % mediante la corriente aplicada. En el presente documento, la expresión "SOC (estado de carga)" se refiere a un nivel de carga de una batería, en el que, específicamente, el SOC de una batería completamente cargada significa SOC del 100 %, y el SOC de una batería completamente descargada significa SOC del 0 %.

15 Cuando se aplica la corriente, algunos iones de litio se intercalan en el electrodo negativo preliminar y se forma una interfaz de electrolito sólido (SEI) en el electrodo negativo preliminar.

20 La etapa de aplicar la corriente (S1-2) puede realizarse mientras se aplica presión a la celda simple. Cuando se aplica la presión, dado que puede mantenerse pequeño y constante el hueco entre el electrodo negativo preliminar y el metal de litio, puede realizarse la litación previa de manera más estable y uniforme. La presión puede estar en un intervalo de 10 kPa a 3500 kPa, y específicamente puede estar en un intervalo de 300 kPa a 2.000 kPa.

En la etapa S1-3, el electrodo negativo preliminar se separa de la celda simple después de retirar de la disolución de electrolito la celda simple sumergida en la disolución de electrolito.

25 En la etapa S1-4, se lava el electrodo negativo preliminar separado. Para el lavado pueden usarse carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC) o carbonato de etil-metilo (EMC), y la disolución de electrolito y la sal de litio que quedan sobre una superficie del electrodo negativo preliminar pueden eliminarse mediante el lavado.

30 En la etapa S1-5, puede someterse el electrodo negativo preliminar lavado a un primer secado a temperatura ambiente. La temperatura ambiente puede significar una temperatura de 15 °C a 25 °C. El disolvente no acuoso de la disolución de electrolito puede eliminarse eficazmente mediante el primer secado. Si sólo se realiza el segundo secado que se describirá más adelante sin el primer secado, dado que se eliminan rápidamente el disolvente no acuoso y la humedad simultáneamente mediante vacío y secado a alta temperatura, se reduce la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo negativo y entre el material activo de electrodo negativo y el colector de corriente para generar fácilmente un espacio separado y, por consiguiente, pueden degradarse las características de vida útil de la batería. Por tanto, en la presente invención, existe una diferencia en el sentido de que se elimina en primer lugar el disolvente no acuoso realizando el primer secado a temperatura ambiente antes del segundo secado, y luego se elimina secuencialmente la humedad a través del segundo secado. Por consiguiente, dado que pueden eliminarse secuencialmente el disolvente no acuoso y la humedad, pueden mantenerse las características de vida útil de la batería.

40 Puede realizarse el primer secado durante de 5 minutos a 2 horas, y puede realizarse específicamente durante de 10 minutos a 30 minutos. Cuando se satisface el intervalo anterior, puede secarse la disolución de electrolito de manera suficiente.

45 Puede realizarse el primer secado a presión normal.

50 Puede realizarse el primer secado en una sala seca. Específicamente, la sala seca puede tener un punto de rocío de -80 °C a -30 °C. Dado que se usa la sala seca, puede impedirse la oxidación del electrodo negativo debido a la humedad durante el primer secado.

55 En la etapa S1-6, puede someterse el primer electrodo negativo preliminar secado a un segundo secado en estado de vacío. Puede realizarse el segundo secado a una temperatura de 30 °C a 70 °C, puede realizarse específicamente a una temperatura de 40 °C a 60 °C, y puede realizarse más específicamente a una temperatura de 45 °C a 55 °C. Cuando se realiza el segundo secado a una temperatura de menos de 30 °C, es difícil eliminar eficazmente la humedad presente en el electrodo negativo preliminar y la SEI formada en el electrodo negativo preliminar, y es probable que permanezca la humedad. Cuando se realiza el segundo secado a una temperatura de más de 70 °C, dado que se destruye la SEI formada en la etapa S1-2, se degradan las características de vida útil de la batería incluso aunque se elimine eficazmente la humedad. Por tanto, dado que en la presente invención se realiza el secado a vacío a una temperatura apropiada de 30 °C a 70 °C, se impide la destrucción de la SEI mientras se elimina eficazmente la humedad en el electrodo negativo preliminar y la SEI en el electrodo negativo preliminar y, por tanto, pueden mejorarse las características de seguridad y vida útil de la batería.

65 Dado que se realiza el segundo secado en estado de vacío, puede eliminarse eficazmente la humedad incluso a baja temperatura y, por tanto, puede impedirse el daño al electrodo negativo debido a la alta temperatura.

Puede realizarse el segundo secado durante de 1 hora a 48 horas, y puede realizarse específicamente durante de 5 horas a 15 horas. Cuando se satisface el intervalo anterior, dado que puede eliminarse eficazmente la humedad en el electrodo negativo, puede mejorarse el rendimiento de la batería.

Un método de preparación de un electrodo negativo según otra realización de la presente invención puede incluir las etapas de: formar una estructura de litación previa uniendo un electrodo negativo preliminar y un metal de litio (S2-1); envejecer después de que se sumerge la estructura de litación previa en una disolución de electrolito que contiene una sal de litio y un disolvente (S2-2); separar el electrodo negativo preliminar de la estructura de litación previa después de retirar de la disolución de electrolito la estructura de litación previa sumergida en la disolución de electrolito (S2-3); lavar el electrodo negativo preliminar separado (S2-4); realizar un primer secado con el electrodo negativo preliminar lavado, a temperatura ambiente (S2-5); y realizar un segundo secado con el primer electrodo negativo preliminar secado, a una temperatura de 30 °C a 70 °C en estado de vacío (S2-6).

Dado que el electrodo negativo preliminar, el metal de litio y la disolución de electrolito son los mismos que los introducidos en la realización descrita anteriormente, se omitirán las descripciones de los mismos.

En la etapa S2-1, pueden unirse el electrodo negativo preliminar y el metal de litio para estar en contacto entre sí. Específicamente, el metal de litio puede disponerse sobre una capa de material activo negativo preliminar del electrodo negativo preliminar, y la estructura de litación previa puede formarse mediante este proceso.

En la etapa S2-2, la estructura de litación previa puede sumergirse en la disolución de electrolito y luego envejecerse. A través de esta etapa, pueden transferirse iones de litio desde el metal de litio e intercalarlos en el electrodo negativo preliminar, y puede formarse una SEI en una interfaz entre la capa de material activo de electrodo negativo preliminar y el metal de litio. El envejecimiento se refiere a dejar en reposo la estructura de litación previa durante un periodo de tiempo predeterminado en un estado en el que la estructura de litación previa está sumergida en la disolución de electrolito. El envejecimiento puede realizarse durante de 0,01 horas a 10 horas, y puede realizarse específicamente durante de 0,05 horas a 5 horas. Cuando se satisface el intervalo anterior, puede formarse una SEI estable.

En la etapa S2-3, la estructura de litación previa se retira de la disolución de electrolito y el electrodo negativo preliminar se separa de la estructura de litación previa.

Dado que las etapas S2-4, S2-5 y S2-6 son las mismas que las etapas S1-4, S1-5 y S1-6 de la realización descrita anteriormente, se omitirán las descripciones de las mismas.

Un electrodo negativo según otra realización de la presente invención puede ser el electrodo negativo formado mediante las realizaciones descritas anteriormente.

Una batería secundaria según otra realización de la presente invención puede incluir un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, y el electrodo negativo es el mismo que el electrodo negativo descrito anteriormente, es decir, el electrodo negativo después de completarse la litación previa. Dicho de otro modo, el electrodo negativo incluido en la batería secundaria corresponde al electrodo negativo preparado según el método de preparación de un electrodo negativo de la realización descrita anteriormente. Por tanto, dado que el electrodo negativo se ha descrito anteriormente, se omitirán descripciones detalladas del mismo.

El electrodo positivo puede incluir un colector de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo que se forma sobre el colector de electrodo positivo e incluye un material activo de electrodo positivo.

En el electrodo positivo, el colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en las baterías y, por ejemplo, pueden usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata en superficie con carbono, níquel, titanio o plata. Además, el colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm y puede tener una superficie con rugosidad fina para mejorar la adhesión al material activo de electrodo positivo. El colector de electrodo positivo puede usarse en diversas formas, por ejemplo, una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de tela no tejida, y similares.

El material activo de electrodo positivo puede ser un material activo de electrodo positivo usado de manera típica. Específicamente, el material activo de electrodo positivo puede incluir un compuesto estratificado, tal como óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) u óxido de litio y níquel (LiNiO_2), o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición; óxidos de litio y hierro tales como LiFe_3O_4 ; óxidos de litio y manganeso tales como $\text{Li}_{1+c1}\text{Mn}_{2-c1}\text{O}_4$ ($0 \leq c1 \leq 0,33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; óxido de litio y cobre (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio tales como LiV_3O_8 , V_2O_5 y $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxido de litio y níquel de tipo sitio de níquel (Ni) expresado mediante una fórmula química de $\text{LiNi}_{1-c2}\text{M}_{c2}\text{O}_2$ (donde M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cobalto (Co), manganeso (Mn), aluminio (Al), cobre (Cu), hierro (Fe), magnesio (Mg), boro (B) y galio (Ga), y $c2$ satisface $0,01 \leq c2 \leq 0,3$); óxido

compuesto de litio y manganeso expresado mediante una fórmula química de $\text{LiMn}_{2-c_3}\text{M}_{c_3}\text{O}_2$ (donde M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Co, Ni, Fe, cromo (Cr), zinc (Zn) y tantalio (Ta), y c_3 satisface $0,01 \leq c_3 \leq 0,1$) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (donde M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, Cu y Zn); y LiMn_2O_4 que tiene una parte de Li sustituida por iones de metales alcalinotérreos, pero el material activo de electrodo positivo no se limita a los mismos. El electrodo positivo puede ser metal de Li.

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un agente conductor de electrodo positivo y un aglutinante de electrodo positivo, así como el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

En este caso, se usa el agente conductor de electrodo positivo para proporcionar conductividad al electrodo, pudiendo usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga conductividad electrónica sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Ejemplos específicos del agente conductor de electrodo positivo pueden ser grafito tal como grafito natural y grafito artificial; 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, negro térmico y fibras de carbono; polvo de metal, tal como polvo de cobre, polvo de níquel, polvo de aluminio y polvo de plata, o fibras de metal; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno, y puede usarse uno solo o una mezcla de dos o más de los mismos.

Además, el aglutinante de electrodo positivo funciona para mejorar la unión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de electrodo positivo. Ejemplos específicos del aglutinante de electrodo positivo pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HEP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropil-celulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse uno solo o una mezcla de dos o más de los mismos.

El separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de iones de litio, en el que puede usarse cualquier separador como separador sin limitación particular siempre que se use normalmente en una batería secundaria, y particularmente, puede usarse un separador que tenga alta capacidad de retención de humedad para un electrolito, así como una baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito. Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse una tela no tejida porosa típica, por ejemplo, una tela no tejida formada por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno). Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un componente polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente el separador que tiene una estructura de una única capa o de múltiples capas.

El electrolito puede incluir un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito inorgánico sólido o un electrolito inorgánico de tipo fundido que puede usarse en la preparación de la batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a ello.

Específicamente, el electrolito puede incluir un disolvente orgánico no acuoso y una sal metálica.

Ejemplos del disolvente orgánico no acuoso pueden ser disolventes orgánicos apróticos, tales como N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, γ -butirolactona, 1,2-dimetoxi-etano, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, diemtilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoxi-metano, un derivado de dioxolano, sulfolano, metil-sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, un derivado de carbonato de propileno, un derivado de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo.

En particular, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, carbonatos de tipo anillo entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, disocian bien una sal de litio en la disolución de electrolito debido a altas constantes dieléctricas como disolventes orgánicos de alta viscosidad y, por tanto, puede usarse preferiblemente el carbonato de tipo anillo. Dado que puede prepararse una disolución de electrolito que tiene alta conductividad eléctrica cuando se mezcla el carbonato de tipo anillo con carbonato lineal de baja viscosidad y baja constante dieléctrica, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, en una razón apropiada, puede usarse más preferiblemente el carbonato de tipo anillo.

Puede usarse una sal de litio como sal metálica, y la sal de litio es un material que es fácilmente soluble en la disolución de electrolito no acuoso, en la que, por ejemplo, puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$,

CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión de la sal del litio.

5 Puede incluirse además en el electrolito al menos un aditivo, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato de haloalqueno tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, un colorante de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxi-etanol o tricloruro de aluminio, además de los componentes del electrolito descritos anteriormente, con el propósito de mejorar las características de vida útil de la batería, impedir una disminución de la capacidad de la
10 batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería.

Según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria como celda unitaria y un paquete de batería que incluye el módulo de batería. Dado que el módulo de
15 batería y el paquete de batería incluyen la batería secundaria que tiene características de alta capacidad, capacidad a alta velocidad y de alto ciclo, el módulo de batería y el paquete de batería 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 híbrido eléctrico, un vehículo híbrido eléctrico enchufable y un sistema de almacenamiento de energía.

20 Más adelante en el presente documento, se proporcionarán ejemplos preferidos para una mejor comprensión de la presente invención. Resultará evidente para los expertos habituales en la técnica que estos ejemplos sólo se proporcionan para ilustrar la presente invención y que son posibles diversas modificaciones y alteraciones dentro del alcance de las reivindicaciones.

25 **Ejemplo y ejemplos comparativos**

Ejemplo 1-1: Preparación de electrodo negativo

30 (1) Preparación de electrodo negativo preliminar

Se preparó una suspensión de electrodo negativo añadiendo el 92 % en peso de un material activo de electrodo negativo (grafito:SiO = razón en peso de 7:3), el 3 % en peso de negro de Denka (agente conductor), el 3,5 % en peso de SBR (aglutinante) y el 1,5 % en peso de CMC (espesante) a agua. Se recubrieron ambas superficies de un colector de corriente de cobre con la suspensión de electrodo negativo preparada anteriormente, se secaron y se laminaron para preparar un electrodo negativo preliminar que incluía una capa de material activo de electrodo
35 negativo (10 mg/cm²).

(2) Proceso de litación previa

40 Después de cortar el electrodo negativo preliminar en un tamaño de 34 mm x 50 mm, se apilaron secuencialmente un separador (polipropileno) y un metal de litio (el separador separaba el electrodo negativo preliminar y el metal de litio) para preparar una celda simple. En la celda simple preparada, se dispusieron seis electrodos negativos preliminares y una pluralidad de metales de litio, y los separadores separaban los electrodos negativos preliminares y los metales de litio. Después de que se sumergiera la celda simple en una disolución de electrolito (disolución de electrolito en la que se añadió el 2 % en peso de carbonato de fluoroetileno (FEC) a un disolvente no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etil-metilo (EMC) en una razón en volumen de 3:7, y se disolvió LiPF_6 1 M) durante 3 horas, se realizó una litación previa en el electrodo negativo preliminar mediante carga electroquímica usando un cargador/descargador en un estado en el que se presurizó la celda simple con una presión de 1.000 kPa usando un bastidor de presurización. En este caso, se ajustó la intensidad de una corriente a 2 mA/cm² y se cargó el electrodo negativo preliminar hasta el 25 % (SOC del 25 %) de la capacidad de carga del electrodo negativo. Después de eso, después de separar el electrodo negativo preliminar de la celda simple, se lavó el electrodo negativo preliminar con DMC.

Después de eso, se sometió el electrodo negativo preliminar lavado a un primer secado en una sala seca (punto de rocío: -60 °C) durante 20 minutos a temperatura ambiente (25 °C). Después de eliminar el disolvente no acuoso a través del primer secado, se introdujo el electrodo negativo preliminar en una cámara de vacío y se realizó un segundo secado a 50 °C durante 8 horas para eliminar la humedad. Por consiguiente, se preparó un electrodo negativo.
55

60 Ejemplo 1-2: Preparación de electrodo negativo

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que se realizó el segundo secado a 40 °C.
65

Ejemplo 1-3: Preparación de electrodo negativo

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que se realizó el segundo secado a 60 °C.

Ejemplo comparativo 1-1: Preparación de electrodo negativo

5 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que se realizó el segundo secado a 25 °C.

Ejemplo comparativo 1-2: Preparación de electrodo negativo

10 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que se realizó el segundo secado a 80 °C.

Ejemplo comparativo 1-3: Preparación de electrodo negativo

15 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que no se realizó el segundo secado.

Ejemplo comparativo 1-4: Preparación de electrodo negativo

20 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que no se realizó el primer secado.

Ejemplo 2-1: Preparación de electrodo negativo

25 (1) Preparación de electrodo negativo preliminar.

30 Se preparó una suspensión de electrodo negativo añadiendo el 92 % en peso de un material activo de electrodo negativo (grafito:SiO = razón en peso de 7:3), el 3 % en peso de negro de Denka (agente conductor), el 3,5 % en peso de SBR (aglutinante) y el 1,5 % en peso de CMC (espesante) a agua. Se recubrieron ambas superficies de un colector de corriente de cobre con la suspensión de electrodo negativo preparada anteriormente, se secaron y se laminaron para preparar un electrodo negativo preliminar que incluía una capa de material activo de electrodo negativo (10 mg/cm²).

35 (2) Proceso de litación previa

40 Se dispuso un metal de litio que tenía un grosor de 150 µm sobre una capa de material activo de electrodo negativo del electrodo negativo preliminar para preparar una estructura de litación previa en la que la capa de material activo de electrodo negativo y el metal de litio estaban en contacto entre sí. Después de eso, se sumergió la estructura de litación previa en una disolución de electrolito (disolución de electrolito en la que se añadió el 2 % en peso de carbonato de fluoroetileno (FEC) a un disolvente no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etil-metilo (EMC) en una razón en volumen de 3:7 y se disolvió LiPF₆ 1 M), y se dejó en reposo (envejecido) durante 0,5 horas. Después de retirarse la estructura de litación previa después de completarse el envejecimiento de la disolución de electrolito, se separó el electrodo negativo preliminar de la estructura de litación previa. Después de eso, se lavó el electrodo negativo preliminar con DMC.

45 Se sometió el electrodo negativo preliminar lavado a un primer secado en una sala seca (punto de rocío: -60 °C) durante 20 minutos a temperatura ambiente (25 °C). Después de eliminar el disolvente no acuoso a través del primer secado, se introdujo el electrodo negativo preliminar en una cámara de vacío y se realizó un segundo secado a 50 °C durante 8 horas para eliminar la humedad. Por consiguiente, se preparó un electrodo negativo.

Ejemplo 2-2: Preparación de electrodo negativo

55 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que se realizó el segundo secado a 40 °C.

Ejemplo 2-3: Preparación de electrodo negativo

60 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que se realizó el segundo secado a 60 °C.

Ejemplo comparativo 2-1: Preparación de electrodo negativo

65 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que se realizó el segundo secado a 25 °C.

Ejemplo comparativo 2-2: Preparación de electrodo negativo

5 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que se realizó el segundo secado a 80 °C.

Ejemplo comparativo 2-3: Preparación de electrodo negativo

10 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que no se realizó el segundo secado.

Ejemplo comparativo 2-4: Preparación de electrodo negativo

15 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que no se realizó el primer secado.

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1: Medición del contenido de humedad en el electrodo negativo

20 Para cada uno de los electrodos negativos de los ejemplos y los ejemplos comparativos, se midió el contenido de humedad (ppm % en peso) mediante un valorador de Karl Fischer (Metrohm, culombímetro 831 KF), y se presenta el contenido de humedad en la tabla 1.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de las características de vida útil de la batería

25 Se prepararon baterías tal como sigue usando cada uno de los electrodos negativos de los ejemplos y los ejemplos comparativos. Se preparó un conjunto de electrodos apilando el electrodo negativo y un electrodo positivo (material activo de electrodo positivo: $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) con el separador (polipropileno) dispuesto entre los mismos. El conjunto de electrodos se puso en una bolsa y se añadió una disolución de electrolito (disolución de electrolito en la que se añadió el 2 % en peso de carbonato de fluoroetileno (FEC) a un disolvente no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etil-metilo (EMC) en una razón en volumen de 3:7 y se disolvió LiPF_6 1 M) para preparar una batería secundaria de tipo bolsa.

30 Se realizó la prueba de reversibilidad de carga/descarga en las baterías secundarias usando un cargador/descargador electroquímico. Se cargaron las baterías secundarias aplicando una corriente a una densidad de corriente de una tasa de 0,1 C hasta una tensión de 4,2 V (frente a Li/Li^+) durante la carga y se descargaron con la misma densidad de corriente hasta una tensión de 2,5 V durante la descarga. Cuando se estableció la capacidad de descarga del primer ciclo en el 100 %, se presentan las retenciones de capacidad del ciclo 100 (%) en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Temperatura del primer secado (°C)	Temperatura del segundo secado (°C)	Contenido de humedad (ppm % en peso)	Retención de capacidad después de 100 ciclos (%)
Ejemplo 1-1	25	50	310	94
Ejemplo 1-2	25	40	400	91
Ejemplo 1-3	25	60	290	93
Ejemplo comparativo 1-1	25	25	650	85
Ejemplo comparativo 1-2	25	80	240	79
Ejemplo comparativo 1-3	25	-	1200	83
Ejemplo comparativo 1-4	-	50	340	86
Ejemplo 2-1	25	50	290	95
Ejemplo 2-2	25	40	390	91
Ejemplo 2-3	25	60	280	93
Ejemplo comparativo 2-1	25	25	650	85
Ejemplo comparativo 2-2	25	80	230	80
Ejemplo comparativo 2-3	25	-	1200	83
Ejemplo comparativo 2-4	-	50	320	87

45 Con respecto al electrodo negativo sometido a litiación previa, una SEI formada sobre una superficie del electrodo negativo absorbió inevitablemente una gran cantidad de humedad debido a la humedad fina que permaneció en la sala seca incluso aunque se secase el electrodo negativo en la sala seca de la que se había eliminado la humedad.

En particular, con respecto al electrodo negativo sometido a litación previa, la humedad no sólo la absorbió la SEI, sino que también el electrodo negativo absorbió una gran cantidad de humedad, que tenía en sí mismo una alta reactividad. Con respecto a los ejemplos 1-1 a 1-3, dado que se realizó el secado secundario, así como el primer secado, puede entenderse que se redujo significativamente la humedad y las retenciones de capacidad fueron altas. En particular, el motivo de la alta retención de capacidad se debe al hecho de que la humedad no sólo se eliminó eficazmente, sino que también, dado que se realizaron secuencialmente el primer secado y el segundo secado para eliminar secuencialmente el disolvente no acuoso y la humedad, se impidió un rápido cambio estructural del electrodo negativo y, por tanto, puede mantenerse la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo negativo y entre el material activo de electrodo negativo y el colector de corriente.

Con respecto al ejemplo comparativo 1-1, dado que se realizó el segundo secado a baja temperatura, no se eliminó de manera efectiva la humedad y, por tanto, puede entenderse que aumentó la resistencia de la batería para reducir la retención de capacidad de la batería. Con respecto al ejemplo comparativo 1-2, dado que se realizó el segundo secado a una temperatura muy alta, el contenido de humedad fue pequeño, pero la retención de capacidad fue baja porque la alta temperatura destruyó una SEI. Con respecto al ejemplo comparativo 1-3, dado que no se realizó el segundo secado, quedó una cantidad excesiva de humedad y, como resultado, puede entenderse que aumentó la resistencia de la batería para reducir la retención de capacidad de la batería. Con respecto al ejemplo comparativo 1-4, sólo se realizó el segundo secado sin el primer secado, y el contenido de humedad fue bajo, pero, dado que se eliminaron rápidamente en conjunto el disolvente no acuoso y la humedad, se produjo un rápido cambio estructural del electrodo negativo y, por consiguiente, puede entenderse que la retención de capacidad fue baja porque se redujo la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo negativo y entre el material activo de electrodo negativo y el colector de corriente.

Además, puede entenderse que estos resultados fueron los mismos incluso en un caso en el que se realizó la litación previa en un estado de electrodo negativo, diferente del método en el que se realizó la litación previa preparando la celda simple (véanse los ejemplos 2 -1 a 2-3 y los ejemplos comparativos 2-1 a 2-4).

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un electrodo negativo, comprendiendo el método las etapas de:
 - 5 formar una celda simple apilando secuencialmente un electrodo negativo preliminar, un separador y un metal de litio;
 - aplicar una corriente después de sumergir la celda simple en una disolución de electrolito que contiene una sal de litio y un disolvente;
 - 10 separar el electrodo negativo preliminar de la celda simple después de retirar de la disolución de electrolito la celda simple sumergida en la disolución de electrolito;
 - lavar el electrodo negativo preliminar separado;
 - 15 realizar un primer secado con el electrodo negativo preliminar lavado, a temperatura ambiente; y
 - realizar un segundo secado con el primer electrodo negativo preliminar secado, a una temperatura de 30 °C a 70 °C en estado de vacío.
- 20 2. Método de preparación de un electrodo negativo, comprendiendo el método las etapas de:
 - formar una estructura de litación previa uniendo un electrodo negativo preliminar y un metal de litio;
 - 25 envejecer después de que se sumerge la estructura de litación previa en una disolución de electrolito que contiene una sal de litio y un disolvente;
 - separar el electrodo negativo preliminar de la estructura de litación previa después de retirar de la disolución de electrolito la estructura de litación previa sumergida en la disolución de electrolito;
 - 30 lavar el electrodo negativo preliminar separado;
 - realizar un primer secado con el electrodo negativo preliminar lavado, a temperatura ambiente; y
 - 35 realizar un segundo secado con el primer electrodo negativo preliminar secado, a una temperatura de 30 °C a 70 °C en estado de vacío.
- 40 3. Métodos según las reivindicaciones 1 ó 2, en los que se realiza el primer secado durante de 5 minutos a 2 horas.
4. Métodos según las reivindicaciones 1 ó 2, en los que se realiza el primer secado en una sala seca.
5. Métodos según las reivindicaciones 1 ó 2, en los que se realiza el segundo secado durante de 1 hora a 48 horas.
- 45 6. Métodos según las reivindicaciones 1 ó 2, en los que el electrodo negativo preliminar comprende un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo negativo preliminar dispuesta sobre el colector de corriente, y
 - 50 la cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo negativo preliminar está en un intervalo de 1 mg/cm² a 20 mg/cm².
7. Método según la reivindicación 1, en el que la intensidad de la corriente está en un intervalo de 0,1 mA/cm² a 10 mA/cm².
- 55 8. Método según la reivindicación 1, en el que se carga el electrodo negativo preliminar desde un estado de carga (SOC) del 5 % hasta un SOC del 50 % mediante la corriente aplicada.
9. Método según la reivindicación 2, en el que se realiza el envejecimiento durante de 0,01 horas a 10 horas.
- 60 10. Método según la reivindicación 1, en el que se realiza la etapa de aplicar la corriente mientras se aplica presión a la celda simple.
11. Método según la reivindicación 10, en el que la presión está en un intervalo de 10 kPa a 3.500 kPa.