

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 094**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0585 (2010.01)

H01M 10/0583 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2019** **PCT/KR2019/001198**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2019** **WO19182242**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2019** **E 19771173 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2024** **EP 3644428**

54 Título: **Método para la fabricación de una batería secundaria de litio y batería secundaria de litio fabricada a partir de dicho método**

30 Prioridad:

21.03.2018 KR 20180032489

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

25.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHUN, IN TAE;
SON, JAE HUOUNG;
HAN, CHANG MIN;
CHAE, IK SOO y
AHN, CHANG BUM

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 989 094 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la fabricación de una batería secundaria de litio y batería secundaria de litio fabricada a partir de dicho método

5

[Sector de la técnica]

La presente invención se refiere a un método para fabricar una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio fabricada a partir de dicho método, y más particularmente, a un método de fabricación de una batería secundaria de litio para evitar que una pila de electrodos se doble debido a un proceso de activación de una batería secundaria de tipo apilado o de tipo apilado por laminación, y a una batería secundaria de litio fabricada de ese modo.

10

[Estado de la técnica]

Debido al desarrollo de la tecnología y la creciente demanda de dispositivos móviles, la demanda de baterías secundarias está aumentando también rápidamente. De entre ellas, las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía, alto voltaje de funcionamiento y excelentes características de almacenamiento y vida útil se utilizan como fuentes de energía para diversos dispositivos móviles, así como para diversos productos electrónicos.

15

En general, una batería secundaria de litio está formada por una estructura que sella un conjunto de electrodos y un electrolito en una caja de batería, y se clasifica en una batería cilíndrica, una batería de tipo cuadrado y una batería de tipo bolsa según su apariencia. Además, puede clasificarse en una batería de iones de litio, una batería de polímero de iones de litio, una batería polimérica de litio y similares, dependiendo de la forma del electrolito. Debido a la reciente tendencia hacia la miniaturización de los dispositivos móviles, la demanda de baterías de tipo cuadrado y de tipo bolsa más delgadas está aumentando y, en particular, existe un gran interés en las baterías tipo bolsa que se deforman fácilmente y tienen un peso reducido.

20

25

Al mismo tiempo, el conjunto de electrodo alojado en la caja de batería se puede clasificar en una estructura de tipo bizcocho enrollado (tipo bobinado), tipo de apilamiento (tipo laminación), tipo de apilamiento y plegado (tipo material compuesto), y una estructura tipo laminado y apilamiento según su forma.

30

En general, para preparar un conjunto de electrodos tipo bizcocho enrollado, una lámina metálica utilizada como colector de corriente se recubre con un material activo de electrodo, se prensa, se corta en bandas que tienen un ancho y largo deseados, y a continuación se separan un electrodo negativo y un electrodo positivo mediante una película de separación y entonces se enrollan en espiral. Además, el conjunto de electrodos apilados se refiere a un conjunto de electrodos fabricado apilando verticalmente un electrodo negativo, un separador y un electrodo positivo. El conjunto de electrodos apilados y plegables se refiere a un conjunto de electrodos fabricado enrollando o plegando pilas de electrodos que constan de un solo electrodo o un electrodo negativo/separador/electrodo positivo en una película de separación tipo lámina larga que tiene una gran longitud. El conjunto de electrodos de tipo laminado y apilado se refiere a un conjunto de electrodos fabricado mediante la laminación de uno o más electrodos positivos y uno o más separadores para formar celdas de electrodos, y a continuación apilando las celdas de electrodos (en adelante, denominado "esquema de laminación y apilado").

35

40

En general, las baterías secundarias se fabrican a través de un proceso de activación después de que el conjunto de electrodos se ensamble en una caja de batería junto con una solución electrolítica. El proceso de activación estabiliza la estructura de la batería y la hace utilizable mediante carga, envejecimiento y descarga de la batería ensamblada.

45

Sin embargo, en el caso del conjunto de electrodos apilados, se produce un fenómeno de flexión en el que el conjunto de electrodos se dobla en una forma alargada durante el proceso de activación, y este fenómeno de flexión es más prominente en el conjunto de electrodos laminados y apilados.

50

La patente coreana abierta al público n.º 2015-0015303 divulga una tecnología para presurizar una batería en el momento de la carga durante un proceso de activación, pero esto sirve para permitir que el gas generado durante el proceso de activación se descargue al exterior de la batería, y existe un límite como tecnología para prevenir el fenómeno de flexión del conjunto de electrodos tipo laminación y apilado. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar una tecnología capaz de prevenir dicho fenómeno de flexión durante el proceso de activación de la batería recargable apilada o de la batería secundaria laminada y apilada.

55

La patente KR20150022264A se refiere a un método para preparar una batería secundaria de litio que comprende una etapa de termocompresión.

60

[Objeto de la invención]**[Problema técnico]**

65

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una batería secundaria capaz de evitar el

fenómeno de flexión de una pila de electrodos generado en una etapa de activación, y una batería secundaria producida de ese modo.

[Solución técnica]

5 Un método de fabricación de una batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación incluye (a) una etapa de fabricación de una batería secundaria de litio mediante la incorporación de una pila de electrodos junto con un electrolito en una caja de batería, (b) una etapa de envejecimiento de la batería a temperatura ambiente, (c) una etapa de prensado en caliente para aplicar presión y calor a la batería, y (d) una etapa de carga de la batería, 10 en el que una superficie de apilamiento de la pila de electrodos se lamina a través de la prensa caliente, en donde las etapas del método se llevan a cabo en orden consecutivo (a), (b), (c) y (d).

De acuerdo con la presente invención, la etapa de prensado en caliente incluye la aplicación de presión a una presión de 294,20 kPa a 980,67 kPa (3 kgf/cm² a 10 kgf/cm²) a una temperatura de 60 °C a 90 °C durante 3 a 15 minutos.

15 De acuerdo con una realización apropiada de la presente invención, la etapa de prensado en caliente puede incluir la aplicación de presión a una presión de 294,20 kPa a 686,47 kPa (3 kgf/cm² a 7 kgf/cm²) a 65 °C a 75 °C durante 3 a 7 minutos.

20 De acuerdo con una realización apropiada de la presente invención, la pila de electrodos puede tener una estructura seleccionada del grupo que consiste en un tipo de apilamiento, un tipo de apilamiento plegado y un tipo de laminación apilada.

25 De acuerdo con una realización adecuada de la presente invención, la pila de electrodos puede tener una estructura de tipo laminación apilada.

De acuerdo con la presente invención, la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 30 °C durante 12 a 80 horas.

30 La presente invención también proporciona una batería secundaria de litio preparada mediante el método de fabricación mencionado anteriormente.

La batería secundaria de litio fabricada según la presente invención se caracteriza porque la desviación de espesor es de 3 μm o menos.

35 La batería secundaria de litio preparada según la presente invención se caracteriza porque la desviación de la fuerza adhesiva de la superficie de apilamiento de la pila de electrodos es de 0,001961 N*mm (5 gf/25 mm) o menos.

40 La presente invención proporciona un paquete de baterías que incluye al menos una batería secundaria de litio y un dispositivo que utiliza el paquete de baterías como fuente de energía.

[Efectos ventajosos]

45 En el proceso de activación de la batería secundaria en la que se inyecta el electrolito, antes de la carga inicial, realizando un proceso de prensado en caliente aplicando una presión y calor constantes a la batería secundaria, es posible dar un efecto de laminación de la superficie de apilamiento de la pila de electrodos antes del proceso de carga, y por lo tanto hay un efecto de mejora de la falta de uniformidad de la superficie de apilamiento de la pila de electrodos debido a la expansión del electrodo y la generación de gas durante la carga.

50 Además, al mejorar la falta de uniformidad de la superficie de apilamiento de la pila de electrodos, hay un efecto que puede evitar el fenómeno de que la pila de electrodos se doble.

[Descripción de las figuras]

55 La FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra esquemáticamente un método para fabricar una batería secundaria según una realización de la presente invención.

La FIG. 2 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente una pila de electrodos según una realización de la presente invención.

60 Las FIGS. 3 a 5 son vistas en sección transversal que ilustran una etapa de prensado en caliente según una realización de la presente invención.

La FIG. 6 es una vista que muestra un punto de medición del espesor de una batería para medir la variación de espesor de la batería de acuerdo con los Ejemplos y Ejemplos Comparativos de la presente invención.

La FIG. 7 es un gráfico que muestra los resultados de la medición del espesor de la batería según una realización de la presente invención.

65 La FIG. 8 es una vista que muestra el punto de medición de la fuerza adhesiva de una batería para medir la fuerza adhesiva de una superficie de apilamiento para la batería según una realización de la presente invención.

La FIG. 9 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de la fuerza adhesiva de una batería según una realización de la presente invención.

[Descripción detallada de la invención]

Dado que el concepto inventivo permite varios cambios y numerosas realizaciones, se ilustrarán realizaciones particulares en los dibujos y se describirán en detalle en el texto. Sin embargo, esto no pretende limitar la presente invención a la forma específica divulgada, y debe entenderse que incluye todos los cambios, equivalentes y sustitutos incluidos en el espíritu y alcance de la presente invención.

A continuación en el presente documento, se describirá un método de fabricación de una batería secundaria de acuerdo con una realización de la presente invención con referencia a los dibujos.

La FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra esquemáticamente un método para fabricar una batería secundaria según una realización de la presente invención. Como se ilustra en la FIG. 1, un método de fabricación de una batería secundaria de litio incluye:

- (a) una etapa de fabricación de una batería secundaria de litio mediante la incorporación de una pila de electrodos junto con un electrolito en una caja de batería;
- (b) una etapa de envejecimiento de la batería a temperatura ambiente;
- (c) una etapa de prensado en caliente que consiste en aplicar presión y calor a la batería; y
- (d) una etapa de carga de la batería; en donde las etapas del método se llevan a cabo en orden consecutivo (a), (b), (c) y (d).

En general, una batería secundaria de litio sufre un proceso de activación, en el que un electrodo se expande y se genera un gas mediante una reacción química por carga. Esto provoca una adhesión desigual entre las interfaces de los electrodos y, en última instancia, hace que se doble la batería secundaria, dando como resultado una batería defectuosa. En particular, cuando la batería secundaria de litio tiene una estructura de tipo apilamiento o de tipo laminación apilada, la irregularidad de la superficie de apilamiento se hace más prominente y el fenómeno de flexión tiende a intensificarse.

Una batería secundaria que tiene una estructura de laminación apilada se refiere a una estructura en la que se apilan una pluralidad de conjuntos de electrodos unitarios que incluyen uno o más electrodos negativos y uno o más separadores. El conjunto de electrodos unitarios puede tener una estructura de electrodo negativo/separador/electrodo positivo/separador. La interfaz entre el separador del conjunto de electrodos unitarios que constituye la pila de electrodos y el electrodo de otro conjunto de electrodos unitarios se denomina superficie de apilamiento. En la superficie de apilamiento de la pila de electrodos, dado que el separador del conjunto de electrodos unitarios y el electrodo de otro conjunto de electrodos unitarios simplemente están apilados, el desequilibrio de la interfaz se hace más evidente por la carga durante el proceso de activación.

En consecuencia, la característica de la presente invención es evitar un fenómeno de flexión que puede ocurrir durante la carga al prensar en caliente la batería antes de cargarla y laminar la superficie de apilamiento.

La etapa (a) de fabricación de la batería secundaria de litio sirve para incrustar la pila de electrodos en la caja de la batería y a continuación inyectar el electrolito en la caja de la batería para sellarla.

La pila de electrodos puede ser una estructura seleccionada del grupo que consiste en un tipo de apilamiento, un tipo de apilamiento plegado y un tipo de laminación apilada y, en particular, la estructura de tipo laminación apilada puede expresar mejor el objeto de la presente invención. La pila de electrodos de la estructura de laminación apilada puede incluir uno o más electrodos que tienen un separador laminado en una o ambas superficies de los mismos. Por ejemplo, el conjunto de electrodos de la estructura de laminación apilada puede tener una estructura en la que el separador está unido a una superficie del electrodo positivo o del electrodo negativo. Además, el separador puede estar unido a ambos lados del electrodo positivo o a ambos lados del electrodo negativo. Además, el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo pueden estar unidos entre sí en un estado en el que el separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

En la presente invención, como se muestra en la FIG. 2, a modo de ejemplo se describirá una estructura formada apilando dos electrodos 111 y 113 y dos separadores 112 y 114 como un conjunto de electrodos unitario 110 de una pila de electrodos.

Además, como se muestra en la FIG. 3, la pila de electrodos 100 puede tener una estructura en la que los conjuntos de electrodos unitarios básicos 120, 130, 140 y 150 se apilan repetidamente. La FIG. 3 ilustra una estructura de cuatro capas en la que se apilan cuatro conjuntos de electrodos unitarios básicos 120, 130, 140 y 150, aunque sin limitarse a lo anterior.

Al mismo tiempo, el electrodo positivo se prepara aplicando una mezcla de un material activo de electrodo positivo, un

material conductor y un aglutinante sobre un colector de corriente de electrodo positivo, seguido del secado. Si es necesario, también se puede añadir una carga a la mezcla.

- 5 El material activo del electrodo positivo puede ser un compuesto estratificado como óxido de litio y cobalto (LiCoO_2), óxido de níquel y litio (LiNiO_2), o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición; óxidos de litio y manganeso como $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en este caso, x está entre 0 y 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , y LiMnO_2 ; óxido de litio y cobre (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio como LiV_2O_5 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , y $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxido de litio y níquel de tipo sitio de Ni expresado por $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en este caso, $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, o Ga}$, y $x = 0,01$ a $0,3$); un óxido compuesto de litio y manganeso expresado por $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (donde $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta}$, $x = 0,01$ a $0,1$) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (donde $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu o Zn}$); LiMn_2O_4 en el que una parte de Li está sustituida por un ion de metal alcalinotérreo; compuestos de disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, etc., aunque no de forma limitativa.

- 15 El material conductor suele añadirse en una cantidad del 1 al 30 % en peso sobre el peso total de la mezcla que incluye el material activo del electrodo positivo. Dicho material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar un cambio químico en la batería, y ejemplos del mismo incluyen grafito tal como grafito natural y grafito artificial; negro de carbón tal como negro de carbón, negro acetileno, negro Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro de verano; fibras conductoras tal como fibra de carbono y fibra metálica; polvos metálicos tal como fluoruro de carbono, polvo de aluminio y níquel; hilo conductor tal como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos de metal conductor tal como óxido de titanio; y materiales conductores tales como derivados de polifenileno y similares, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

- 25 El aglutinante se añade en una cantidad del 1 al 30 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla que contiene el material activo del electrodo positivo, como componente que ayuda a la unión entre el material activo y el material conductor y la unión al colector de corriente. Ejemplos no limitativos de dichos aglutinantes incluyen fluoruro de polivinilideno, alcohol de polivinilo, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno butadieno, caucho flúor, diversos copolímeros, y similares.

- 30 El relleno se usa opcionalmente como un componente para inhibir la expansión de un electrodo positivo, y no está particularmente limitado siempre que sea un material fibroso sin provocar un cambio químico en la batería. Ejemplos de relleno incluyen polímeros de olefina tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos tales como fibras de vidrio y fibras de carbono.

- 35 El electrodo negativo se puede formar recubriendo un material activo del electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo y secando el material activo del electrodo negativo. Opcionalmente, el electrodo negativo puede incluir además los componentes descritos anteriormente.

- 40 Los ejemplos del material activo del electrodo negativo incluyen carbono, como carbono no grafitizado y carbono grafitizado; óxido de complejos metálicos tales como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos del grupo 1, 2 y 3 de la tabla periódica, halógeno; } 0 < x \leq 1; 1 \leq y \leq 3; 1 \leq z \leq 8$); aleación de litio; aleación de silicio; aleación de estaño; óxidos metálicos tales como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 y Bi_2O_5 ; polímeros conductores tales como poliacetileno; y materiales a base de Li-Co-Ni.

- 45 El separador puede estar formado por una película delgada aislante que tenga alta permeabilidad iónica y resistencia mecánica. El diámetro de proceso del separador generalmente está entre $0,01$ y $10 \mu\text{m}$, y el espesor puede estar entre 5 y $300 \mu\text{m}$. Los ejemplos de dicho separador incluyen polímeros a base de olefina, como el polipropileno, que es químicamente resistente e hidrófobo; una lámina o una tela no tejida hecha de fibra de vidrio, polietileno o similar. Cuando se usa un electrolito sólido, tal como un polímero, como electrolito, el electrolito sólido también puede servir como separador.

Ejemplos no limitativos del electrolito pueden ser un electrolito no acuoso, un electrolito sólido orgánico, un electrolito sólido inorgánico, o similar.

- 55 El electrolito no acuoso puede ser un electrolito no acuoso que contiene sal de litio, y los ejemplos no limitantes del electrolito líquido no acuoso pueden incluir disolventes orgánicos apróticos tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoxi metano, derivados de dioxolano, sulfolano, metil sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éteres, propionato de metilo y propionato de etilo.

- 65 Los ejemplos del electrolito sólido orgánico incluyen un electrolito polimérico tal como un derivado de polietileno, un derivado de óxido de polietileno, un derivado de óxido de polipropileno, un polímero de éster de fosfato, una lisina de agitación, un sulfuro de poliéster, un alcohol polivinílico, un fluoruro de polivinilideno, un polímero que incluye un grupo de disociación iónica y similares.

Los ejemplos de electrolitos sólidos inorgánicos incluyen nitruros, haluros y sulfatos de Li como Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, y $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$.

- 5 La sal de litio es una sustancia que es soluble en el electrolito no acuoso. Los ejemplos de la sal de litio incluyen LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborano litio, litio de ácido carboxílico alifático inferior, 4-fenilborato de litio, imida de litio y similares.

- 10 Con el fin de mejorar las características de carga/descarga, retardantes de llama, etc., piridina, trietilfosfito, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenzono, azufre, un colorante de quinona imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N-sustituida, éter dialquílico de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, etc. pueden añadirse al electrolito no acuoso. En algunos casos, se puede añadir además un disolvente que contiene halógeno tales como tetracloruro de carbono o trifluoruro de etileno para impartir no inflamabilidad, o se puede añadir además un gas de dióxido de carbono para mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura.

- 15 La etapa de envejecimiento (b) es una etapa de envejecimiento a una temperatura predeterminada para que la solución electrolítica se impregne en el conjunto de electrodos. La etapa de envejecimiento (b) se lleva a cabo durante 12 a 80 horas a temperatura ambiente, que es un rango de temperatura de 20 a 30 °C. La etapa de envejecimiento (b) es un proceso para mantener la impregnación del electrolito en el conjunto de electrodos en la batería secundaria. Si la etapa de envejecimiento (b) se realiza durante menos de 12 horas, el conjunto de electrodos no puede estar suficientemente impregnado con el electrolito. Si se realiza durante más de 80 horas, la etapa de envejecimiento (b) se realiza durante demasiado tiempo en comparación con el tiempo necesario para la impregnación del electrolito y, por lo tanto, existe el problema de que el tiempo total necesario para la fabricación de la batería secundaria puede aumentar.

- 20 La etapa de prensado en caliente (c) es una etapa de aplicación de una presión y calor predeterminados a la batería secundaria. En la presente invención, el prensado en caliente comienza cuando se completa la etapa de envejecimiento (b), es decir, cuando el conjunto de electrodos se humedece con el electrolito. Como se ha descrito anteriormente, en la etapa (c) de activación de la batería secundaria durante su fabricación, parte del electrolito se descompone debido a la reacción química, el electrodo se expande y se genera una gran cantidad de gas, lo que provoca una adhesión desigual entre los electrodos. Como resultado, se produce un fenómeno de flexión en el que el conjunto de electrodos (en particular, una estructura de tipo laminación apilada) se dobla en una forma alargada.

- 25 Por otro lado, el método de fabricación de una batería secundaria según la presente invención incluye la etapa de aplicar una presión y calor predeterminados al conjunto de electrodos antes del proceso de carga/descarga para la activación de la batería secundaria, que puede dar el efecto de laminación de la interfaz del electrodo interno para mejorar así la falta de uniformidad de la interfaz, evitando de esta manera la flexión del conjunto de electrodos que puede ocurrir en el proceso de activación.

- 30 Esta etapa de prensado en caliente (c) se lleva a cabo en un rango de presión de 294,20 kPa a 980,67 kPa (3 kgf/cm² a 10 kgf/cm²) durante 3 a 15 minutos a una temperatura de 60 a 90 °C.

- 35 El rango de temperatura es preferentemente de 65 a 80 °C, más preferentemente de 70 a 75 °C. Cuando la temperatura de la prensa caliente es inferior a 60 °C, es difícil lograr el objeto de la presente invención, y cuando supera los 90 °C, no es preferible porque afecta negativamente las características del electrodo.

- 40 El rango de presión puede ser preferentemente de 294,20 kPa a 686,47 kPa (3 kgf/cm² a 7 kgf/cm²) y más preferentemente de 4 a 6 kgf/cm². El rango de tiempo es preferentemente de 3 a 7 minutos, más preferentemente de 4 a 6 minutos.

- 45 Por otro lado, si es mayor que el rango de presión y tiempo, puede dañar la superficie exterior de la caja de la batería y el conjunto de electrodos, y cuando es inferior al rango de presión y tiempo, no es posible obtener el efecto de laminación de la superficie de apilamiento interior deseada.

- 50 Además, la presión puede ser una presión aplicada mediante un medio de presurización separado desde el exterior del conjunto de electrodos. El medio de presurización no está particularmente limitado siempre que sea un medio capaz de presionar la superficie exterior del conjunto de electrodos o la caja de la batería. Por ejemplo, el medio de presurización está compuesto por un par de placas calientes o rodillos de presión, y es preferible tener una estructura para presionar la superficie exterior del conjunto de electrodos o la caja de la batería haciendo pasar la batería secundaria entre las placas calientes o rodillos de presión.

- 55 Específicamente, las placas calientes tienen una estructura hexaédrica y tienen una estructura en la que la longitud del eje largo de la placa caliente es al menos igual a la longitud del eje largo del conjunto de electrodos, en el que después de disponerse la batería secundaria entre las placas calientes, se puede aplicar una presión constante a toda la superficie exterior del conjunto de electrodos o de la caja de la batería.

Los rodillos de presión son cilíndricos y tienen una estructura en la que la longitud del eje largo del rodillo de presión es al menos igual a la longitud del eje corto del conjunto de electrodos, en el que al pasar la batería secundaria entre los rodillos de presión, se puede aplicar una presión constante a toda la superficie exterior del conjunto de electrodos o de la caja de la batería.

5 En dicha estructura, las placas calientes o rodillos de presión se ubican preferentemente en el mismo plano perpendicular a la dirección en la que pasa la batería secundaria.

10 Con referencia a las FIGS. 4 y 5, aplicando una presión constante a toda la superficie exterior de la pila de electrodos 100 a través de los medios de presurización (210, 220) dispuestos en la parte superior e inferior de la batería secundaria, respectivamente, se puede proporcionar el efecto de laminación de la interfaz (superficie de apilamiento) entre los conjuntos de electrodos unitarios básicos apilados 120, 130, 140 y 150, mejorando así la falta de uniformidad de la interfaz.

15 La etapa de carga (d) puede ser una etapa de activación mediante la aplicación de un voltaje a la batería secundaria y puede incluir un proceso de carga/descarga. Esto también se conoce como proceso de formación primaria. La carga inicial en la etapa de carga primaria (d) puede realizarse hasta un rango de voltaje de 3,5 a 4,0 V. En general, la batería secundaria se activa al realizar la carga inicial en el proceso de fabricación. Durante esta carga inicial, los iones de litio del electrodo positivo se mueven al electrodo negativo y se insertan en el electrodo negativo, y en este momento, se forma una película de interfaz electrolítica sólida (IES) en la superficie del electrodo negativo.

20 Una vez formada, la película de IES actúa como un túnel de iones para que pasen únicamente iones de litio. Los iones de litio pueden solvatarse por efecto del túnel de iones y las moléculas de disolventes orgánicos que tienen un gran peso molecular, como la sal de litio, EC, DMC, o DEC, que se mueven junto con los iones de litio en el electrolito, se insertan juntas en el electrodo negativo de grafito, evitando así la alteración de la estructura del electrodo negativo. Una vez formada la película de IES, los iones de litio ya no reaccionan de forma secundaria con el electrodo negativo de grafito ni con ningún otro material, y la cantidad de carga consumida para formar la película de IES tiene la propiedad de no reaccionar de forma reversible al descargarse a una capacidad irreversible. Por lo tanto, no se produce ninguna descomposición adicional del electrolito y la cantidad de iones de litio en el electrolito se mantiene de forma reversible para mantener una carga/descarga estable.

En conclusión, una vez formada la película de IES, la cantidad de iones de litio se mantiene de forma reversible y también se mejoran las características de duración de la batería.

35 La membrana de IES es relativamente firme en condiciones normales que mantienen la estabilidad del electrolito, es decir, un rango de temperatura de -20 a 60 °C y un voltaje de 4 V o menos, y puede desempeñar un papel suficiente en la prevención de reacciones secundarias entre el electrodo negativo y el electrolito.

40 Sin embargo, existe un problema: la durabilidad de la película de IES disminuye gradualmente durante el almacenamiento a alta temperatura en un estado completamente cargado (por ejemplo, si se deja a 85 °C durante 4 días después de una carga del 100 % a 4,2 V).

45 Es decir, cuando se almacena a alta temperatura en estado de carga completa, la película de IES se desintegra gradualmente a medida que pasa el tiempo y el electrodo negativo queda expuesto, y la superficie del electrodo negativo expuesto reacciona con el electrolito circundante para producir continuamente reacciones secundarias y generar gases como CO, CO₂, CH₄, C₃H₆, etc. para provocar así un aumento de la presión interna de la batería.

50 Por lo tanto, si esta carga inicial se realiza por debajo de 3,5 V, la batería secundaria no se puede activar lo suficiente, de modo que la película de IES no se pueda formar de manera suficiente. Por el contrario, si la carga inicial se realiza por encima de 4,0 V, la durabilidad de la película de IES puede deteriorarse bastante en el proceso de envejecimiento posterior.

55 En el proceso de carga/descarga primaria (d), la tasa de carga/descarga (tasa C) puede ser de una tasa C de 0,01 a 20, preferentemente de una tasa C de 0,05 a 10, y más preferentemente de una tasa C de 0,1 a 3.

60 Después de realizar el proceso de carga primaria o formación primaria, también puede incluir procesos de envejecimiento secundario, formación secundaria y eliminación de gases. El envejecimiento secundario puede realizarse a temperatura ambiente o a alta temperatura y el tiempo puede ser de 20 a 40 horas, aunque sin limitarse a lo anterior. El tiempo de envejecimiento, la temperatura y la presión se pueden seleccionar adecuadamente según los requisitos, como la capacidad y el rendimiento de la batería.

En el proceso de carga/descarga secundaria, la tasa de carga/descarga (tasa C) puede ser de una tasa C de 0,01 a 20, preferentemente de una tasa C de 0,05 a 10, y más preferentemente de una tasa C de 0,1 a 3.

65 El proceso de carga/descarga secundaria se puede realizar descargando hasta alcanzar un voltaje de salida establecido después de realizar una descarga completa y una carga completa de la batería secundaria.

Más específicamente, después de la carga inicial, la batería secundaria se descarga naturalmente a través de un proceso de envejecimiento y, en este proceso, los voltajes de las baterías secundarias pueden llegar a ser diferentes entre sí, y cada una de las baterías secundarias se puede regular y clasificar para que tenga diferentes voltajes, dependiendo del dispositivo al que se le aplique cada uno.

En consecuencia, las baterías secundarias se descargan para alcanzar el voltaje de salida establecido en los estados completamente descargados y completamente cargados, de esta manera no solo se mantiene el mismo estado de voltaje sino que también se descargan y clasifican las respectivas baterías secundarias en un rango de voltaje deseado, preparando así por separado baterías secundarias finales de diferentes tipos.

El voltaje de salida se puede establecer en el rango del 80 % al 90 % con respecto al voltaje de carga completa de la batería secundaria.

Si el voltaje de salida se establece en menos del 80 % del voltaje de carga completa de la batería secundaria, es posible que no se utilice inmediatamente debido a una descarga natural en el proceso de espera hasta que se utilice la batería secundaria final. Sin embargo, por el contrario, si el voltaje de salida se establece por encima del 90 %, esperará en un estado de voltaje excesivamente alto hasta que se utilice la batería secundaria final, lo que puede causar problemas como fugas de electrolito, o si la batería secundaria final es recargada arbitrariamente por el usuario antes de su uso, es posible que la batería secundaria final no se reactive lo suficiente mediante la recarga, lo que puede degradar el rendimiento.

El proceso de desgasificación en la batería secundaria puede ser una etapa de eliminación del gas generado en el proceso de activación.

Este proceso de desgasificación se realiza generalmente aplicando presión en un estado de vacío y, en un ejemplo específico, el proceso puede realizarse mediante un proceso de sujeción y horneado realizado en un estado cerrado a alta temperatura.

La batería secundaria de litio de la presente invención fabricada mediante el método anterior proporciona un efecto de laminación sobre la superficie de apilamiento de la pila de electrodos y evita la flexión para así tener un espesor y adhesividad uniformes sobre la superficie de apilamiento.

La desviación del espesor de la batería secundaria producida por el Ejemplo de esta invención es de 3 micrómetros o menos, y la desviación de la fuerza adhesiva de la superficie de apilamiento de la pila de electrodos es de 5 gf/25 mm o menos.

Por otro lado, dado que la presente invención puede proporcionar un paquete de baterías que incluye al menos una batería secundaria fabricada mediante el método de fabricación descrito anteriormente y puede proporcionar un dispositivo que incluye el paquete de baterías como fuente de energía, el dispositivo puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en un teléfono móvil, un ordenador portátil, un dispositivo electrónico portátil, una tableta, un dispositivo inteligente, un netbook, un vehículo electrónico ligero (LEV), un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable y un dispositivo de almacenamiento de energía.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los Ejemplos, pero los siguientes Ejemplos sirven meramente para ilustrar la presente invención, y la presente invención no está limitada por los siguientes Ejemplos.

<Ejemplo 1>

El 95 % en peso de grafito artificial, el 1,5 % en peso de material conductor (Super-P) y el 3,5 % en peso de aglutinante (PVdF) como materiales activos de electrodo negativo se mezclaron con NMP, que es un disolvente, para preparar de ese modo una mezcla de electrodos negativos. Además, la mezcla de electrodos negativos se revistió sobre una lámina de cobre que tenía un espesor de 20 μm para que tuviera un espesor de 200 μm , y a continuación se laminó y se secó para preparar un electrodo negativo.

El electrodo negativo, el separador de polietileno y el electrodo positivo de lámina de litio se apilaron secuencialmente sobre el separador de polietileno y a continuación se laminaron para preparar un conjunto de electrodos unitarios. Se prepararon cuatro conjuntos de electrodos unitarios y se fabricó una pila de electrodos apilando el electrodo positivo de cada conjunto de electrodos unitarios y el separador de otro conjunto de electrodos unitarios para que estuvieran en contacto entre sí. La pila de electrodos se fabricó en una bolsa de una hoja laminada con una solución electrolítica de LiPF_6 1 M disuelto en un disolvente de carbonato de EC: EMC = 1: 2 para preparar una semicelda. La semicelda se deja envejecer a temperatura ambiente durante 48 horas y, cuando se completa la humectación del electrolito, se realiza el prensado en caliente a 70 °C y una presión de 490,33 kPa (5 kgf/cm²) durante 5 minutos utilizando una placa caliente, para preparar de este modo una batería secundaria en la que cada interfaz unitaria básica (superficie de apilamiento) ha sido laminada. Posteriormente, la batería secundaria se cargó a 3,6 V para realizar un proceso de

activación.

<Ejemplo 2>

- 5 Se fabricó una semibatería secundaria en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por que la temperatura de la placa caliente se cambió a 75 °C en la etapa de realización del prensado en caliente del Ejemplo 1.

<Ejemplo 3>

- 10 Se fabricó una semibatería secundaria en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por que la presión de la placa caliente se cambió a 686,47 kPa (7 kgf/cm²) en la etapa de realización del prensado caliente del Ejemplo 1.

<Ejemplo Comparativo 1>

- 15 Se fabricó una semibatería secundaria de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la etapa de prensado en caliente no se realizó en el Ejemplo 1.

<Ejemplo Comparativo 2>

- 20 Se fabricó una semibatería secundaria en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por que la temperatura de la placa caliente se cambió a 50 °C en la etapa de realización del prensado en caliente del Ejemplo 1.

<Ejemplo Experimental 1> Observación de fenómenos de flexión de una batería

- 25 Se desmontaron las baterías de los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y se confirmó visualmente si la pila de electrodos estaba doblada, y los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación. La situación en la que la pila de electrodos estaba doblada se indicó con "O" y la situación en la que la pila de electrodos estaba plana sin estar doblada se indicó con "X".

- 30 [Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Si está doblada	X	X	X	O	O

- 35 Como se ha descrito anteriormente, en el caso de la batería según el método de fabricación de la presente invención, no se observó ningún fenómeno de flexión, pero la batería del Ejemplo Comparativo 1 sin laminación de la superficie de apilamiento fue la que más se dobló, y en el caso de la batería del Ejemplo Comparativo 2 en el que la temperatura de la placa caliente era relativamente baja, se pudo observar algún fenómeno de flexión.

<Ejemplo Experimental 2> Medición de la desviación del espesor

- 40 Para la batería del Ejemplo 1, se determinaron seis puntos como se muestra en la FIG. 6, se midió el espesor de la batería en cada punto y los resultados se muestran en la FIG. 7. Como se muestra en la FIG. 7, se puede observar que la batería del Ejemplo 1 tiene una excelente uniformidad de espesor, con variaciones de espesor en cada uno de los seis puntos de 3 µm o menos.

<Ejemplo Experimental 3> Medición de la desviación de la adhesión interfacial de la batería

- 45 La pila de electrodos de la batería del Ejemplo 1 se cortó en partes que tenían una anchura de 25 mm, y se midió la resistencia al desprendimiento a 180° a una velocidad de desprendimiento de 100 mm/min con respecto a la interfaz entre el electrodo negativo y el separador en tres puntos como se muestra en la FIG. 8. Y los resultados se muestran en la FIG. 9.

- 50 Como se muestra en la FIG. 9, en el caso de la batería del Ejemplo 1, la variación en la fuerza de adhesión interfacial de los tres puntos es de 5 gf/25 mm o menos, que es casi el mismo valor, lo que indica que se mejora la falta de uniformidad de la superficie de apilamiento de los electrodos.

55 [Descripción de símbolos]

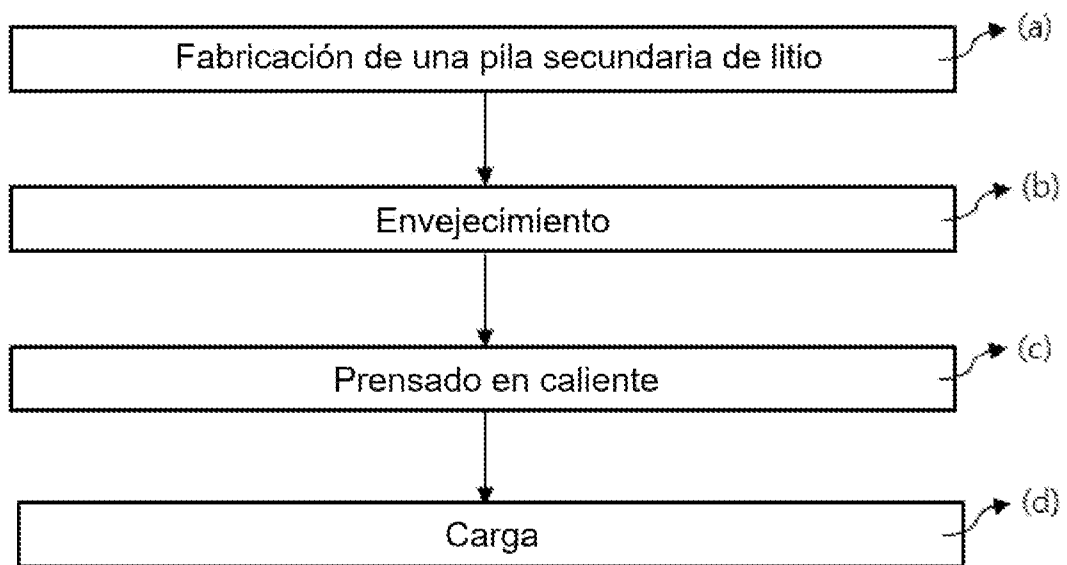
- 100: pila de electrodos
110, 120, 130, 140, 150: conjunto de electrodos unitarios básicos
210, 220: medios de presurización

60

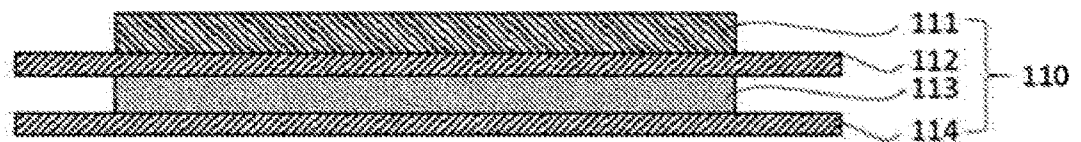
REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de una batería secundaria de litio, comprendiendo el método: (a) una etapa de fabricación de una batería secundaria de litio mediante la incorporación de una pila de electrodos junto con un electrolito en una caja de batería;
5
(b) una etapa de envejecimiento de la batería a temperatura ambiente;
(c) una etapa de prensado en caliente que consiste en aplicar presión y calor a la batería; y
(d) una etapa de carga de la batería,
10 en donde una superficie de apilamiento de la pila de electrodos se lamina a través de la prensa caliente; en donde las etapas del método se llevan a cabo en el orden consecutivo (a), (b), (c) y (d); en donde la etapa (b) se realiza a una temperatura de 20 a 30 °C durante 12 a 80 horas; en donde la etapa de prensado en caliente incluye aplicar presión a una presión de 294,20 kPa a 980,67 kPa (3 kgf/cm2 a 10 kgf/cm2) a una temperatura de 60 °C a 90 °C durante 3 a 15 minutos.
15
2. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de prensado en caliente incluye aplicar presión a una presión de 294,20 kPa a 686,47 kPa (3 kgf/cm2 a 7 kgf/cm2) a una temperatura de 65 °C a 75 °C durante 3 a 7 minutos.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde la pila de electrodos tiene una estructura seleccionada del grupo que consiste en un tipo de apilamiento, un tipo de apilamiento plegado y un tipo de laminación apilada.
20
4. El método de la reivindicación 1, en donde la pila de electrodos es de tipo laminación apilada.
5. Una batería secundaria de litio fabricada mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;
25 en donde la batería secundaria de litio **se caracteriza por** tener una desviación del espesor de 3 µm o menos, y la desviación de la fuerza adhesiva de la superficie de apilamiento de la pila de electrodos de la batería secundaria de litio es 0,001961 N*mm (5 gf/25 mm) o menos;
30 en donde la desviación de la fuerza adhesiva y la desviación del espesor se miden según el método de la descripción.
6. Un paquete de baterías que comprende al menos una de las baterías secundarias de litio de la reivindicación 5.
7. Un dispositivo que utiliza el paquete de baterías de la reivindicación 6 como fuente de energía.
35

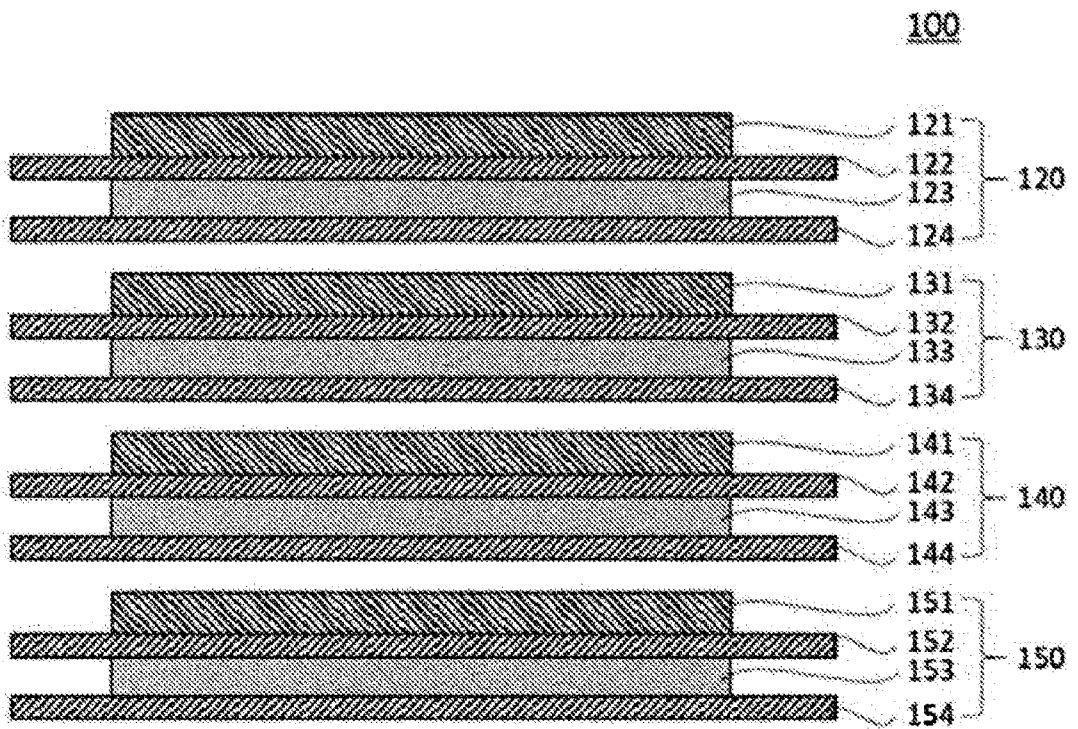
【Fig. 1】



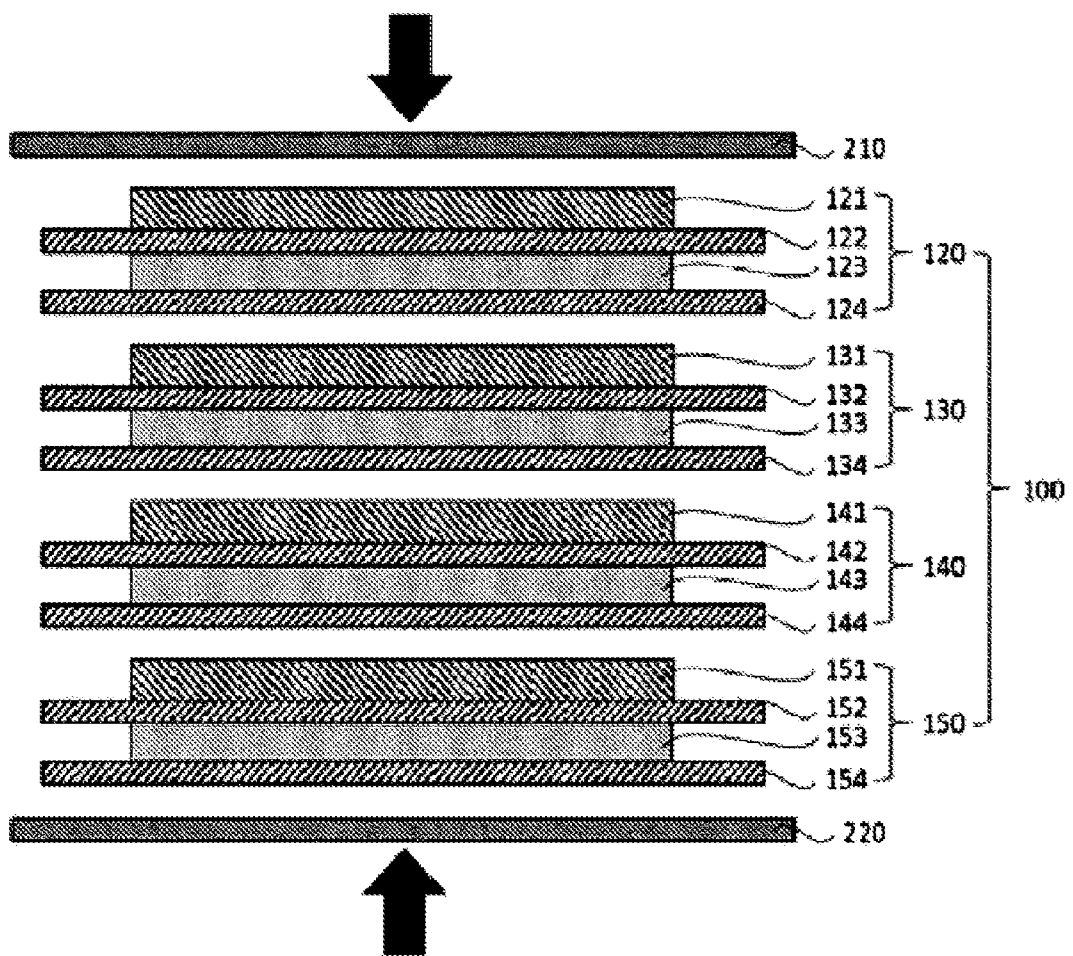
【Fig. 2】



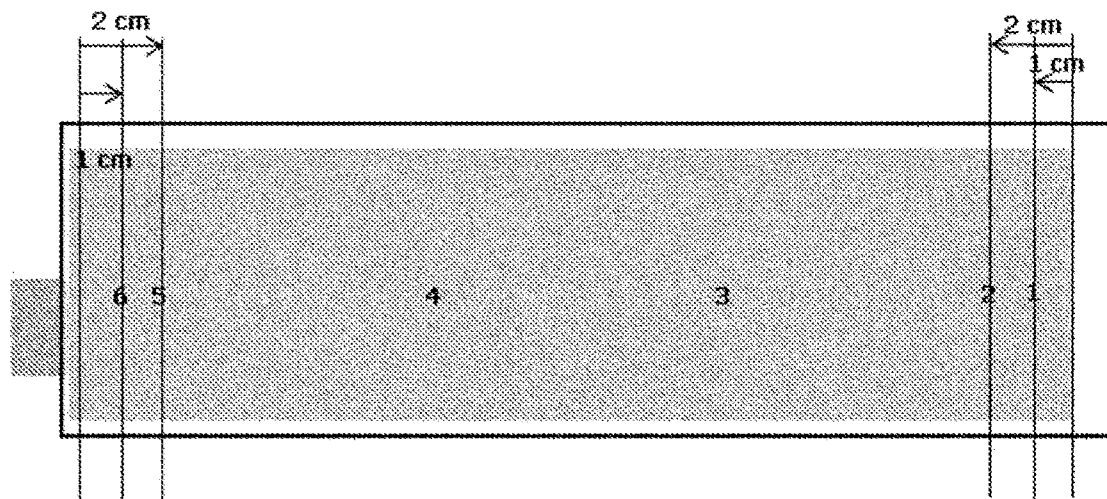
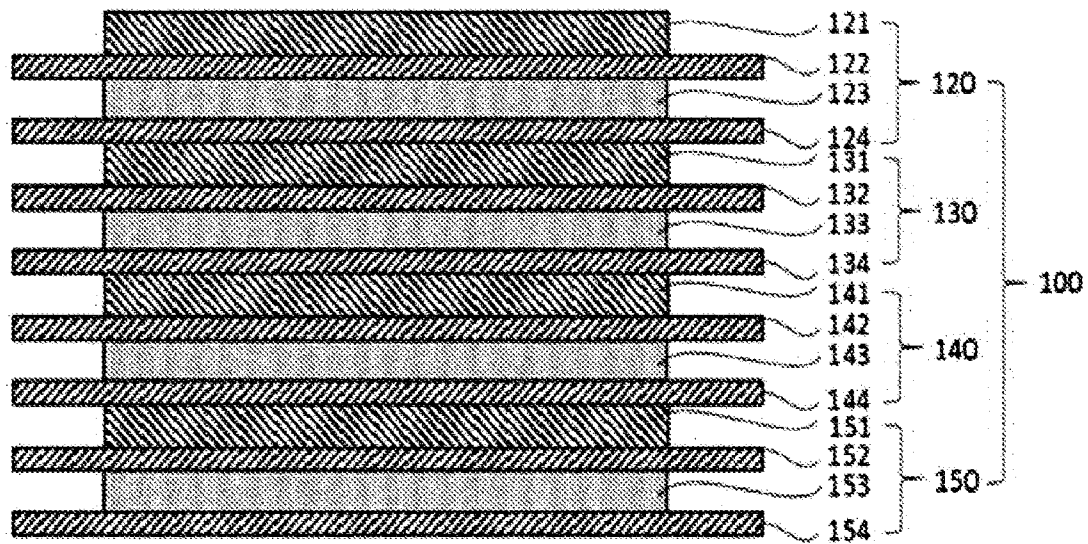
【Fig. 3】



【Fig. 4】

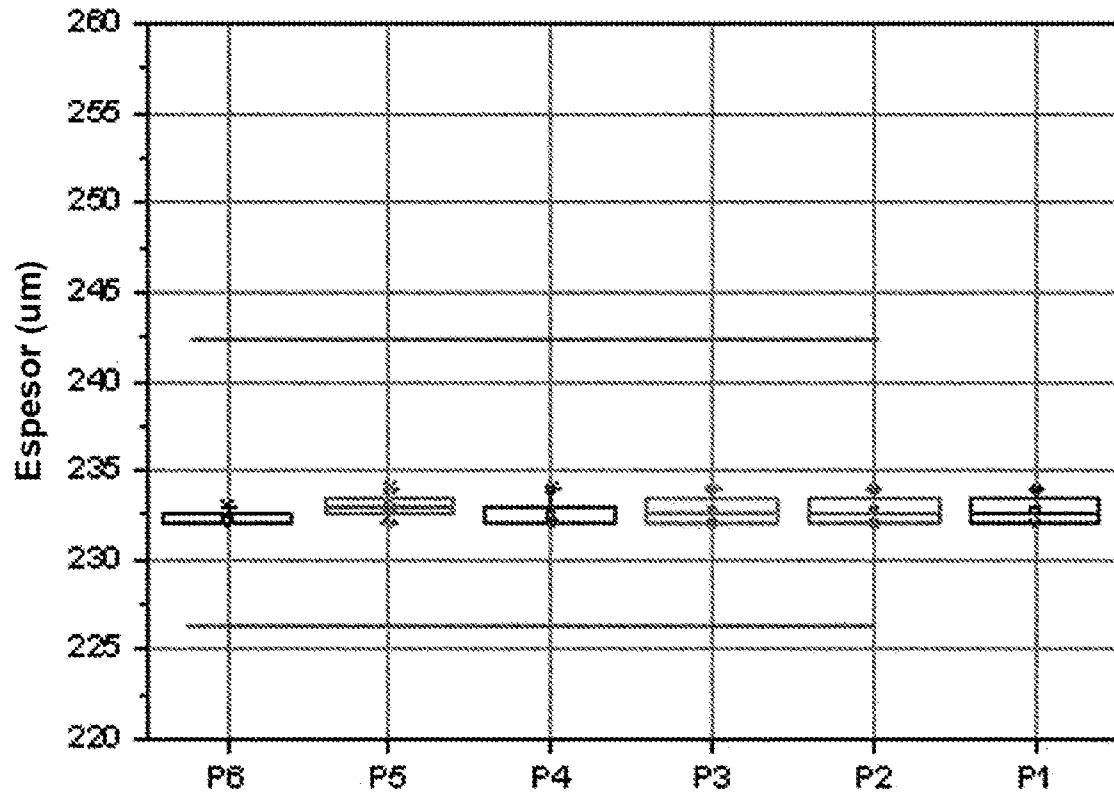


[Fig. 5]

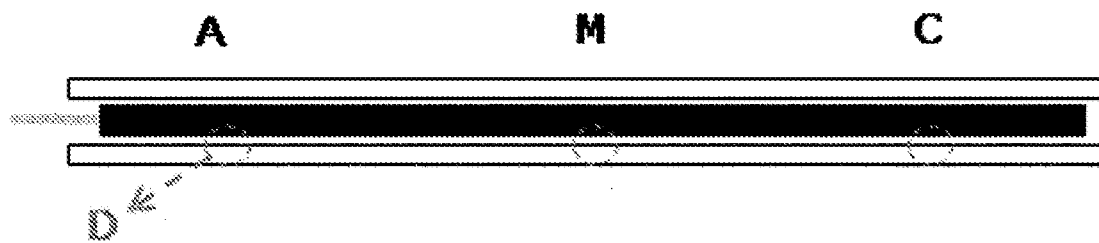


[Fig. 6]

[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]

