(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 989 164**

(51) Int. Cl.:

H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2019 PCT/KR2019/000504**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2019 WO19139424**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2019 E 19738294 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024 EP 3651243**

(54) Título: **Método para la fabricación de batería secundaria de metal de litio que comprende electrodo de litio**

(30) Prioridad:

11.01.2018 KR 20180004029

(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:

WOO, KYUNG-HWA;
YOON, JONG-KEON;
LEE, JAE-HYUN y
HAH, HOE-JIN

(74) Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

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 batería secundaria de metal de litio que comprende electrodo de litio

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un método para fabricar una batería secundaria de metal de litio que incluye un electrodo de litio. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a un método para fabricar una batería secundaria de metal de litio que incluye un electrodo de litio que puede mejorar las características de ciclo de una batería llevando a cabo en primer lugar la descarga, en lugar de la carga, durante una etapa de activación de una batería secundaria de metal de litio que incluye un electrodo de litio que tiene una capa protectora formada sobre el mismo.

Antecedentes de la técnica

Como las industrias eléctrica, electrónica, de comunicaciones e informática se han desarrollado rápidamente, cada vez se demandan más baterías que tengan alta capacidad. Para satisfacer tal demanda, se ha prestado mucha atención a las baterías secundarias de metal de litio que usan metal de litio o una aleación de litio como electrodo negativo que tienen alta densidad de energía.

Una batería secundaria de metal de litio se refiere a una batería secundaria que usa metal de litio o una aleación de litio como electrodo negativo. El metal de litio tiene una baja densidad de 0,54 g/cm^3 y un potencial de reducción estándar significativamente bajo de -3,045 V (SHE: basándose en el electrodo de hidrógeno convencional) y, por tanto, ha estado en el foco de atención principalmente como material de electrodo para una batería de alta densidad de energía.

En el caso de una batería secundaria de metal de litio de este tipo, se carga mientras se deposita el metal de litio sobre el electrodo negativo y se descarga mientras se decapa el metal de litio, a diferencia de las baterías secundarias de iones de litio convencionales. Dado que se aumenta la deposición de dendritas de litio de modo que el electrodo experimenta un aumento del área de superficie durante la carga y, por tanto, se aumenta una reacción secundaria con un electrolito, se ha introducida una tecnología de aplicación de una capa protectora sobre un electrodo de metal de litio. Una capa protectora de este tipo es eficaz para inhibir la reacción del metal de litio con el electrolito. Sin embargo, cuando se aplica óxido de metal de litio al electrodo positivo, el metal de litio se deposita sobre la capa protectora del electrodo de metal de litio, dado que el funcionamiento inicial de la batería comienza a partir de la carga. La figura 1 es una vista esquemática que ilustra un electrodo de metal de litio sujeto a la etapa de activación convencional. Cuando la batería se hace funcionar inicialmente a partir de la carga, el metal de litio se deposita sobre la capa 20 protectora para generar subproductos 30 de manera indeseable. Con el fin de que la capa protectora funcione como capa protectora, se requiere que el metal de litio se deposite entre la capa protectora y el electrodo de metal de litio.

El documento CN-B-107221649 enseña un método para fabricar una batería secundaria de metal de litio que comprende un electrodo de metal de litio como electrodo negativo. El electrodo de metal de litio tiene una capa protectora formada sobre el mismo. Esta referencia no incluye ninguna explanación detallada del procedimiento de formación de su batería.

Divulgación

Problema técnico

La presente divulgación está diseñada para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por tanto, la presente divulgación se refiere a proporcionar un método para fabricar una batería con electrodo de metal de litio que incluye un electrodo de litio que pueda mejorar las características de ciclo de una batería llevando a cabo en primer lugar la descarga, en lugar de la carga, durante una etapa de activación de una batería secundaria de metal de litio que incluye un electrodo de litio que tiene una capa protectora formada sobre el mismo.

Solución técnica

Según la presente invención, se proporciona un método para fabricar una batería secundaria de metal de litio que comprende un electrodo de metal de litio como electrodo negativo, teniendo el electrodo de metal de litio una capa protectora formada sobre el mismo que impide la reacción química entre el electrodo de metal de litio y el electrolito de la batería, comprendiendo la capa protectora (i) un material orgánico que comprende un copolímero orgánico fluorado de un monómero derivado de fluoruro de vinilideno con un monómero derivado de hexafluoropropileno, monómero derivado de trifluoroetileno, monómero derivado de tetrafluoroetileno o una combinación de los mismos, y/o (ii) un material inorgánico que comprende fluoruro de litio (LiF), carbono, alúmina (Al_2O_3), $BaTiO_3$, titanato de litio-lantano (LLTO), óxido de litio-lantano-zirconio (LLZO), conductor superiónico de litio (LISICON), fosfato de litio-aluminio-titanio (LATP), fosfato de litio-aluminio-germanio (LAGP) o una combinación de los mismos,

comprendiendo el método descargar la batería secundaria de metal de litio antes de su carga inicial durante una etapa de activación de la batería secundaria de metal de litio de modo que se produce decapado sobre la superficie del electrodo de metal de litio mientras se mantiene la capa protectora.

Preferiblemente, el método comprende además formar la capa protectora mediante deposición, recubrimiento, prensado, laminación o unión.

Preferiblemente, la densidad de corriente de descarga es de 0,01-3 mA/cm^2, más preferiblemente de 1-2 mA/cm^2, durante la etapa de descarga.

Preferiblemente, la batería secundaria de litio comprende además un electrodo positivo cuyo material activo de electrodo positivo es óxido de metal de litio y/u óxido de metal libre de litio. En este caso, el óxido de metal libre de litio es óxido de vanadio, óxido de manganeso, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de niobio, fosfato de hierro o cualquier combinación de los mismos.

Preferiblemente, la densidad de corriente de partida de la carga inicial es de 0,01-2 mA/cm^2.

Efectos ventajosos

Según la presente divulgación, una batería secundaria de metal de litio que incluye un electrodo de litio no se carga, sino que en primer lugar se descarga, en la etapa de activación de la misma. Por tanto, es posible aliviar una sobretensión en la etapa inicial de carga, minimizar la deformación de la capa protectora de electrodo de litio y, por tanto, mejorar las características de ciclo de la batería.

Descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran una realización preferida de la presente divulgación, y junto con la divulgación anterior, sirven para proporcionar una comprensión adicional de las características técnicas de la presente divulgación y, por tanto, no se considera que la presente divulgación esté limitada al dibujo.

La figura 1 es una vista esquemática que ilustra un electrodo de metal de litio sujeto a la etapa de activación convencional.

La figura 2 es una vista esquemática que ilustra un electrodo de metal de litio sujeto a la etapa de activación según una realización de la presente divulgación.

La figura 3 es una vista esquemática que ilustra la batería secundaria de metal de litio según una realización de la presente divulgación.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle realizaciones preferidas de la presente divulgación con referencia a los dibujos adjuntos.

A lo largo de la memoria descriptiva, la expresión “una parte incluye un elemento” no excluye la presencia de cualquier elemento adicional, sino que significa que la parte puede incluir además los demás elementos.

Además, se entenderá que los términos “comprende” y/o “que comprende”, o “incluye” y/o “que incluye”, cuando se usan en esta memoria descriptiva, se refieren a la presencia de cualquier forma, número, etapa, operación, miembro, elemento y/o grupo de los mismos indicado, pero no excluyen la adición de uno o más de otras formas, números, etapas, operaciones, miembros, elementos y/o grupos de los mismos.

Tal como se usa en el presente documento, los términos “aproximadamente”, “sustancialmente”, o similares, se usan con el significado contiguo desde o al valor numérico indicado, cuando se sugiere una preparación aceptable y un error de material único para el significado indicado, y se usan con el propósito de impedir que un invasor irresponsable use indebidamente la divulgación indicada que incluye un valor numérico exacto o absoluto proporcionado para ayudar en la comprensión de la presente divulgación.

Tal como se usa en el presente documento, el término “combinaciones de los mismos” incluido en cualquier expresión de tipo Markush significa una combinación o mezcla de uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos divulgados en la expresión de tipo Markush, y se refiere a la presencia de uno o más elementos seleccionados del grupo.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “A y/o B” significa “A, B, o ambos”.

El método para fabricar una batería secundaria de metal de litio según una realización de la presente divulgación incluye permitir que se descargue una batería secundaria de metal de litio antes de la carga inicial durante la etapa de activación de la misma de modo que se produce decapado sobre la superficie del electrodo de metal de litio. La batería secundaria de metal de litio incluye: un electrodo de metal de litio que incluye metal de litio como material activo de electrodo negativo; y una capa protectora formada sobre el electrodo de metal de litio.

Haciendo referencia al procedimiento convencional para fabricar una batería secundaria, en primer lugar se aplica una suspensión que contiene cada uno de un material activo de electrodo positivo y un material activo de electrodo negativo sobre cada colector de corriente, y luego se enrollan o apilan los electrodos recubiertos con un separador que funciona como aislante para preparar o proporcionar un conjunto de electrodos. Luego, se introduce el conjunto de electrodos en una carcasa de batería.

Después de eso, se lleva a cabo una etapa de inyectar un electrolito en la carcasa de batería y se realizan las etapas posteriores requeridas, tales como sellado. Luego, se lleva a cabo una etapa de envejecimiento para la impregnación con un electrolito exponiendo la batería secundaria a una temperatura y una humedad predeterminadas de modo que los componentes de electrolito de la batería secundaria pueden incorporarse o infiltrarse en la batería secundaria.

Después de completarse las etapas mencionadas anteriormente, se lleva a cabo una etapa de formación mediante la carga/descarga de la batería secundaria.

La etapa de formación puede incluir una etapa de activación de cargar/descargar la batería; una etapa de desgasificación; una etapa de detectar baterías defectuosas, o similares.

Según la presente divulgación, la etapa de activación se modifica entre las etapas mencionadas anteriormente de tal manera que en primer lugar se lleva a cabo la descarga antes de la carga inicial de modo que se produce decapado sobre la superficie del electrodo de metal de litio.

Cuando en primer lugar se lleva a cabo la carga inicial durante la etapa de activación, el metal de litio se deposita sobre la capa protectora formada sobre el electrodo de metal de litio. Por tanto, se produce una reacción secundaria entre el metal de litio depositado y un electrolito, dando como resultado la degradación de las características de ciclo de la batería.

La figura 2 es una vista esquemática que ilustra un electrodo de metal de litio sujeto a la etapa de activación según la presente divulgación. Haciendo referencia a la figura 2, en primer lugar se lleva a cabo la descarga antes de llevar a cabo la carga inicial, según la presente divulgación, y por tanto se produce decapado sobre la superficie del electrodo 10 de metal de litio mientras se mantiene como tal la capa 20 protectora formada sobre el electrodo 10 de metal de litio. Luego, se lleva a cabo la carga de modo que el metal de litio se deposita sobre la porción donde se produce decapado sobre la superficie del electrodo 10 de metal de litio. Por tanto, es posible impedir la exposición del metal de litio al exterior de la capa 20 protectora y, por tanto, inhibir la deformación de la capa 20 protectora y suprimir la generación de una reacción secundaria con un electrolito. Como resultado, es posible aliviar una sobretensión en la etapa inicial de carga y mejorar las características de ciclo de la batería.

La capa protectora funciona para impedir la reacción química entre un electrolito y el electrodo de metal de litio.

La capa protectora comprende:

(i) un material orgánico que comprende un copolímero fluorado de un monómero derivado de fluoruro de vinilideno con un monómero derivado de hexafluoropropileno, monómero derivado de trifluoroetileno, monómero derivado de tetrafluoroetileno o una combinación de los mismos, y/o

(ii) un material inorgánico que incluye fluoruro de litio (LiF), carbono, alúmina (Al_2O_3), $BaTiO_3$, titanato de litio-lantano (LLTO), óxido de litio-lantano-zirconio (LLZO), conductor superiónico de litio (LISICON), fosfato de litio-aluminio-titanio (LATP), fosfato de litio-aluminio-germanio (LAGP), o una combinación de los mismos.

Particularmente, se prefiere que la capa protectora incluya poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno en cuanto a procesabilidad y estabilidad. Particularmente, el poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno muestra alta solubilidad en un disolvente y permite la formación de una película delgada y, por tanto, puede garantizar alta resistencia mecánica incluso en el caso de una película delgada.

Según una realización de la presente divulgación, el material orgánico puede ser el copolímero fluorado solo, o puede incluir el copolímero fluorado, poli(óxido de etileno), poliacrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo) o una combinación de dos o más ellos.

Particularmente, cuando se usa fluoruro de litio como capa protectora, es posible impedir eficazmente la reacción de un electrolito con el metal de litio en virtud de la baja reactividad del fluoruro de litio.

Según una realización de la presente divulgación, la capa protectora puede formarse mediante deposición, recubrimiento, prensado, laminación o unión, pero no se limita a los mismos.

Por ejemplo, la capa protectora puede formarse mediante electrodeposición o deposición química en fase de vapor del fluoruro de litio sobre el electrodo de metal de litio.

Además, la capa protectora puede formarse recubriendo el electrodo de metal de litio con el material orgánico o inorgánico, seguido de secado.

En una variante, la capa protectora puede obtenerse preparando una capa protectora por separado, y llevando a cabo laminación física, prensado o unión de la capa protectora sobre el electrodo de metal de litio.

En el presente documento, la capa protectora puede tener un grosor de 0,1-10 μm, adecuadamente. Dentro del intervalo definido anteriormente, es posible lograr los efectos deseados de la presente divulgación. Según una realización de la presente divulgación, la capa protectora puede tener un grosor de 0,2 μm o más, 0,5 μm o más, o 1 μm o más, dentro del intervalo definido anteriormente. Además, la capa protectora puede tener un grosor de 7 μm o menos, 6 μm o menos, o 5 μm o menos, dentro del intervalo definido anteriormente. Por ejemplo, la capa protectora puede tener un grosor de 0,2-5 μm en cuanto a resistencia.

Según una realización de la presente divulgación, la densidad de corriente de descarga puede ser de 0,1-3 mA/cm^2 durante la descarga. Dentro del intervalo definido anteriormente, es posible lograr los efectos deseados de la presente divulgación. La densidad de corriente de descarga durante la descarga puede ser de 0,05 mA/cm^2 o más, 0,1 mA/cm^2 o más, o 1 mA/cm^2 o más, dentro del intervalo definido anteriormente. Además, la densidad de corriente de descarga durante la descarga puede ser de 3 mA/cm^2 o menos, 2,5 mA/cm^2 o menos, o 2 mA/cm^2 o menos, dentro del intervalo definido anteriormente. Por ejemplo, la densidad de corriente de descarga durante la descarga puede ser de 0,05-2,5 mA/cm^2, 0,1-2 mA/cm^2, o 1-2 mA/cm^2, teniendo en cuenta que la localización de densidad de corriente puede reducir la generación de decapado homogéneo de litio provocado por la descarga.

Además, puede determinarse la capacidad de descarga durante la descarga teniendo en cuenta la cantidad de litio que puede aceptar el electrodo positivo.

Según la presente divulgación, la densidad de corriente de partida de la carga inicial puede ser de 0,01-2 mA/cm^2. Dentro del intervalo definido anteriormente, es posible lograr los efectos deseados de la presente divulgación. La densidad de corriente de partida de la carga inicial puede ser de 0,05 mA/cm^2 o más, o 0,1 mA/cm^2 o más, dentro del intervalo definido anteriormente. Además, la densidad de corriente de partida de la carga inicial puede ser de 2 mA/cm^2 o menos, 1,5 mA/cm^2 o menos, o 1 mA/cm^2 o menos, dentro del intervalo definido anteriormente. Por ejemplo, la densidad de corriente de partida de la carga inicial puede ser de 0,01-2 mA/cm^2, 0,05-1,5 mA/cm^2, o 0,1-1 mA/cm^2, teniendo en cuenta que la localización de densidad de corriente puede reducir la reacción no homogénea.

Mientras tanto, el electrodo positivo según la presente divulgación se obtiene aplicando una mezcla de electrodo que contiene una mezcla de un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante sobre un colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado. Si se desea, la mezcla puede incluir además una carga.

El colector de corriente de electrodo positivo se forma para tener un grosor de 3-500 μm. El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado, siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente y tenga alta conductividad. Los ejemplos particulares del colector de corriente de electrodo positivo pueden incluir acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbono cocido; aluminio o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio o plata; o similares. Es posible aumentar la adhesión de un material activo de electrodo positivo formando irregularidades superficiales finas sobre la superficie de un colector de corriente. El colector de corriente de electrodo positivo puede tener diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, una espuma y un cuerpo de banda no tejida.

El material conductor se añade generalmente en una cantidad del 1-50 % en peso basándose en el peso total de la mezcla que incluye el material activo de electrodo positivo. El material conductor no está particularmente limitado, siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente y tenga conductividad. Los ejemplos particulares del material conductor incluyen: grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de carbono o fibras metálicas; tubos conductores, tales como nanotubos de carbono; polvo metálico, tal como polvo de fluorocarbono, aluminio o níquel; fibra corta monocristalina conductora, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido metálico conductor, tal como óxido de titanio; o materiales conductores, tales como derivados de polifenileno.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el material activo de electrodo y el material conductor y

en la unión al colector de corriente. En general, el aglutinante se añade en una cantidad del 1-50 % en peso basándose en el peso total de la mezcla que incluye el material activo de electrodo positivo. Los ejemplos particulares del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butireno, caucho fluorado, diversos copolímeros, o similares.

La carga es un componente que inhibe el hinchamiento del electrodo positivo y se usa opcionalmente. La carga no está particularmente limitada, siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente y sea un material fibroso. Los ejemplos particulares de la carga incluyen polímeros olefínicos, tales como polietileno o polipropileno; y materiales fibrosos, tales como fibras de vidrio o fibras de carbono.

El material activo de electrodo positivo según la presente divulgación puede ser uno cualquiera seleccionado de óxido de metal de litio, óxido de metal libre de litio y combinaciones de los mismos. El óxido de metal de litio, usado actualmente como material activo de electrodo positivo, permite la descarga inicial. Sin embargo, es posible incorporar óxido de metal libre de litio, que es rentable y garantiza la seguridad, parcialmente en el electrodo positivo, o aplicar el 100 % de óxido de metal libre de litio al electrodo positivo.

En el presente documento, el óxido de metal libre de litio puede incluir óxido de vanadio, óxido de manganeso, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de niobio, fosfato de hierro, o similares.

Según la presente divulgación, el electrodo negativo puede obtenerse uniendo metal de litio a un colector de corriente de electrodo negativo. Según una realización de la presente divulgación, el electrodo negativo puede obtenerse a través de deposición, recubrimiento, prensado, laminación o unión de una lámina metálica sobre el colector de corriente de electrodo negativo. En general, el colector de corriente de electrodo negativo se forma para tener un grosor de 3-500 μm. El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado, siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente y tenga conductividad. Los ejemplos particulares del colector de corriente de electrodo negativo pueden incluir cobre; acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbono cocido; cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio o plata; aleación de aluminio-cadmio; o similares. De manera similar al colector de corriente de electrodo positivo, es posible aumentar la adhesión de un material activo de electrodo negativo formando irregularidades superficiales finas sobre la superficie de un colector de corriente. El colector de corriente de electrodo negativo puede tener diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, una espuma y un cuerpo de banda no tejida.

Además, según la presente divulgación, el electrodo de metal de litio incluye una capa protectora formada sobre el mismo.

La capa protectora puede disponerse sobre el electrodo negativo de litio mediante los métodos mencionados anteriormente.

Por ejemplo, la capa protectora puede formarse mediante deposición, recubrimiento, prensado, laminación o unión, pero no se limita a los mismos.

Particularmente, la deposición puede llevarse a cabo mediante deposición física en fase de vapor (PVD), evaporación térmica, evaporación por haces de electrones o pulverización catódica.

Particularmente, cuando la capa protectora incluye un polímero fluorado como material orgánico, puede formarse disolviendo el material orgánico en un disolvente y aplicando la disolución resultante sobre la capa de material activo de electrodo negativo, seguido de secado.

Particularmente, cuando la capa protectora incluye un material inorgánico, puede formarse dispersando o disolviendo el material inorgánico en un disolvente y aplicando la dispersión o disolución resultante sobre la capa de material activo de electrodo negativo, seguido de secado.

Tal como se muestra en la figura 3, la batería secundaria de metal de litio según la presente divulgación puede incluir: un electrodo 10 de metal de litio que incluye un colector de corriente de electrodo negativo, y metal de litio formado como material activo de electrodo negativo sobre el colector de corriente de electrodo negativo; una capa 20 protectora formada sobre el electrodo de metal de litio; un separador 40 formado sobre la capa protectora; y un electrodo 50 positivo formado sobre el separador. El electrodo negativo puede incluir metal de litio solo sin ningún colector de corriente de electrodo negativo independiente.

Mientras tanto, el separador usado en la batería secundaria de metal de litio según la presente divulgación es una película delgada aislante interpuesta entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y que tiene permeabilidad iónica y resistencia mecánica altas.

El separador puede incluir un sustrato polimérico poroso. Puede usarse cualquier sustrato polimérico poroso, siempre que se use convencionalmente para una batería secundaria de litio. Los ejemplos particulares del sustrato polimérico poroso pueden incluir una banda no tejida o una membrana porosa a base de poliolefina, pero no se limitan a los mismos.

Los ejemplos particulares de la membrana porosa a base de poliolefina incluyen una membrana formada de un polímero a base de poliolefina, tal como polietileno (por ejemplo, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad o polietileno de ultraalto peso molecular), polipropileno, polibutileno o polipenteno, solos o en combinación.

Además de la banda no tejida a base de poliolefina, los ejemplos particulares de la banda no tejida incluyen una banda no tejida formada de un polímero que incluye poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno) o polietileno-naftaleno, solos o en combinación. La estructura de la banda no tejida puede ser una la banda no tejida unida por hilatura o una la banda no tejida soplada en estado fundido que incluye fibras largas.

Aunque no hay ninguna limitación particular en cuanto al grosor del sustrato poroso, el sustrato poroso puede tener un grosor de 5-50 μm, 3-300 μm, o 5-500 μm.

Además, la porosidad y el tamaño de los poros presentes en el sustrato poroso no están particularmente limitados. Sin embargo, el tamaño de poro y la porosidad pueden ser de 0,001-50 μm y del 10-95 %, respectivamente.

Además, la sal de electrolito contenida en el electrolito no acuoso que puede usarse en la presente divulgación es una sal de litio. Puede usarse sin particular limitación cualquier sal de litio usada convencionalmente para un electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, el anión de la sal de litio puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^-, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, o combinaciones de los mismos.

Los ejemplos particulares del disolvente orgánico que puede estar contenido en el electrolito no acuoso pueden incluir sin particular limitación los usados convencionalmente para un electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, es posible usar éteres, ésteres, amidas, carbonatos lineales o carbonatos cíclicos, solos o en combinación.

Los ejemplos típicos del disolvente orgánico pueden incluir compuestos de carbonato, tales como carbonatos cíclicos, carbonatos lineales o mezclas de los mismos.

Los ejemplos particulares de los compuestos de carbonato cíclico incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno, haluros de los mismos, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos particulares de tales haluros incluyen carbonato de fluoroetileno (FEC), pero no se limitan al mismo.

Además, los ejemplos particulares de los compuestos de carbonato lineal incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo, carbonato de etilpropilo, o combinaciones de los mismos, pero no se limitan a los mismos.

Particularmente, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, que son carbonatos cíclicos entre los disolventes orgánicos de carbonato, tienen una alta constante dieléctrica y disocian bien la sal de litio en un electrolito. Además, es posible preparar un electrolito que tiene alta electroconductividad, cuando se usan tales carbonatos cíclicos en combinación con carbonatos lineales de baja viscosidad y baja constante dieléctrica, tales como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, en una razón adecuada.

Además, entre los disolventes orgánicos, los ejemplos particulares de los éteres pueden incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter, etil propil éter, o combinaciones de los mismos, pero no se limitan a los mismos.

Entre los disolventes orgánicos, los ejemplos particulares de los ésteres incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ-butirolactona, γ-valerolactona, γ-caprolactona, σ-valerolactona, caprolactona, o combinaciones de los mismos, pero no se limitan a los mismos.

La inyección del electrolito puede llevarse a cabo en una etapa adecuada durante el procedimiento para fabricar una batería secundaria de litio dependiendo del procedimiento de fabricación de un producto final y las propiedades requeridas para un producto final. Dicho de otro modo, la inyección del electrolito puede llevarse a cabo antes del

montaje de una batería secundaria de litio o en la etapa final del montaje de una batería secundaria de litio.

La batería secundaria de litio según la presente divulgación puede someterse a una etapa de laminación o apilamiento de un separador con electrodos y una etapa de plegado, además de la etapa de enrollamiento convencional. Además, la carcasa de batería puede ser una lata metálica, o una carcasa de batería de tipo bolsa fabricada de una hoja laminada que incluye una capa de resina y una capa de metal. Particularmente, la carcasa de batería puede ser una carcasa de batería de tipo bolsa. Tal como se describió anteriormente, es difícil que una carcasa de batería de tipo bolsa conserve la forma exterior de una batería bajo una fuerza constante. Por tanto, a medida que se activa la región no activada, que no se activa durante la etapa de activación, continuamente mientras avanzan los ciclos a alta tensión, se produce la generación de gas. Luego, la bolsa se hincha y se dobla debido al gas generado, o el gas queda atrapado entre los electrodos de modo que el gas interrumpe el transporte de iones de litio, interrumpiendo de ese modo la reacción homogénea y sin problemas en los electrodos de manera indeseable. Por tanto, en este caso, la aplicación del método para fabricar una batería secundaria según la presente divulgación puede lograr un mayor efecto.

Luego, después de inyectar el electrolito no acuoso en la carcasa de batería en la que se recibe el conjunto de electrodos y sellar la batería preliminar, se somete la batería preliminar a una etapa de activación para llevar a cabo la carga inicial con el fin de activar el material activo de electrodo y formar una película de interfase sólido-electrolito (SEI) sobre la superficie del electrodo. Además, puede llevarse a cabo adicionalmente una etapa de envejecimiento con el fin de permitir una infiltración suficiente del electrolito inyectado antes de la etapa de activación en el electrodo y el separador.

Tal como se describió anteriormente, la carga inicial se inicia después de realizar la descarga en la etapa de activación según la presente divulgación.

Mientras tanto, en otro aspecto de la presente divulgación, se proporcionan una batería secundaria de metal de litio obtenida mediante el método descrito anteriormente, un módulo de batería que incluye la batería secundaria de metal de litio como celda unitaria, un bloque de baterías que incluye el módulo de batería, y un dispositivo que incluye el bloque de baterías como fuente de alimentación eléctrica.

En el presente documento, los ejemplos particulares del dispositivo pueden incluir, pero no se limitan a: herramientas eléctricas accionadas por un motor eléctrico; coches eléctricos, incluyendo vehículos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos enchufables, o similares; carritos eléctricos, incluyendo bicicletas eléctricas y motos eléctricas; carritos de golf eléctricos; sistemas de almacenamiento de energía eléctrica; o similares.

A continuación en el presente documento, se describirán ejemplos más completamente de modo que la presente divulgación pueda entenderse con facilidad. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden implementarse de muchas formas diferentes y no deben interpretarse como limitados a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proporcionan de modo que la presente divulgación sea exhaustiva y completa y transmita completamente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

(1) Fabricación de electrodo positivo

En primer lugar, se añadieron 96 partes en peso de $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ como material activo de electrodo positivo, 2 partes en peso de negro de Ketjen como material conductor y 2 partes en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. A continuación, con la suspensión de material activo de electrodo positivo se recubrió una superficie de un colector de corriente de aluminio hasta un grosor de 65 μm, seguido de secado, prensado y punzonamiento para obtener un tamaño predeterminado, proporcionando de ese modo un electrodo positivo.

(2) Fabricación de electrodo negativo que incluye electrodo de metal de litio que tiene capa protectora formada sobre el mismo

Se laminó una lámina de metal de litio que tenía un grosor de 20 μm con una superficie de un colector de corriente de cobre, y se llevó a cabo prensado con una prensa de rodillos. A continuación, se disolvió poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP) en N-metil-2-pirrolidona como disolvente a una concentración del 5 % en peso para preparar una disolución para formar una capa protectora. Luego, con la disolución para formar una capa protectora se recubrió la lámina de metal de litio y se secó a una temperatura de 80 ºC durante 24 horas para formar una capa protectora con un grosor de 0,5 μm sobre la lámina de metal de litio.

(3) Fabricación de batería secundaria de litio

Se interpuso un separador (sustrato polimérico poroso a base de polipropileno) entre el electrodo positivo y el electrodo de metal de litio que tenía una capa protectora sobre el mismo para obtener una celda de botón.

Particularmente, se interpuso el separador entre el electrodo positivo y la capa protectora.

Luego, se inyectó en la celda de botón un electrolito que incluía $LiPF_6$ 1 M disuelto en un disolvente que contenía carbonato de etileno (EC) mezclado con carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70. Luego, se descargó la celda de botón en las condiciones tal como se muestran en la siguiente tabla 1 durante su etapa de activación, y luego se llevó a cabo la carga inicial (corriente constante/tensión constante (CC/CV), densidad de corriente de partida de 1,2 mA/cm^2, 4,25 V de corte) para obtener una batería secundaria de metal de litio.

Ejemplos 2-12

Se obtuvieron baterías secundarias de metal de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se modificaron las condiciones de descarga durante su etapa de activación tal como se muestra en la tabla 1.

Ejemplo comparativo

Se obtuvo una batería secundaria de metal de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se llevó a cabo la etapa de descarga antes de la carga inicial en la etapa de activación.

Determinación del mantenimiento de capacidad de la batería secundaria de metal de litio

Se cargó cada una de las baterías secundarias de metal de litio según los ejemplos 1-12 y el ejemplo comparativo hasta 4,25 V a 0,3C en condiciones de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 45 ºC, se descargó hasta 3 V a 0,5C en condiciones de corriente constante (CC), y luego se determinó la capacidad de descarga. Se repitió 50 veces el ciclo de carga/descarga. El mantenimiento de capacidad determinado después de 50 ciclos se muestra en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Condiciones de activación			Mantenimiento de capacidad (%) después de 50 ciclos
	Densidad de corriente de descarga (mA/cm^2)	Capacidad de descarga (mAh)	Capacidad de carga inicial (mAh)	
Ejemplo 1	0,1	0,1	2,1	68
Ejemplo 2		1	3	70
Ejemplo 3	0,5	0,1	2,1	71
Ejemplo 4		1	3	75
Ejemplo 5	1	0,1	2,1	79
Ejemplo 6		1	3	86
Ejemplo 7	2	0,1	2,1	75
Ejemplo 8		1	3	80
Ejemplo 9	0,01	0,1	2,1	66
Ejemplo 10		1	3	69
Ejemplo 11	3	0,1	2,1	68
Ejemplo 12		1	3	70
Ej. comp.	-	-	2	59

Tal como se muestra en la tabla 1, cada batería secundaria de metal de litio según los ejemplos muestra un mantenimiento de capacidad significativamente mayor en comparación con el ejemplo comparativo. Se piensa que, dado que se lleva a cabo la descarga antes de la carga inicial en la etapa de activación, es posible aliviar una sobretensión en la etapa inicial de carga y, por tanto, minimizar la deformación de la capa protectora de electrodo de litio, proporcionando de ese modo características de ciclo mejoradas.

Debe entenderse que la descripción detallada se proporciona únicamente a modo de ilustración, y pueden realizarse diversos cambios y modificaciones sin alejarse del alcance de la invención tal como se define en las siguientes reivindicaciones.

Descripción de los números en los dibujos

10: Electrodo de metal de litio

20: Capa protectora

30: Subproductos

40: Separador

50: Electrodo positivo

100: Batería secundaria de metal de litio

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar una batería secundaria de metal de litio que comprende un electrodo (10) de metal de litio como electrodo negativo, teniendo el electrodo de metal de litio una capa (20) protectora formada sobre el mismo que impide la reacción química entre el electrodo de metal de litio y el electrolito de la batería, comprendiendo la capa protectora (i) un material orgánico que comprende un copolímero orgánico fluorado de un monómero derivado de fluoruro de vinilideno con un monómero derivado de hexafluoropropileno, monómero derivado de trifluoroetileno, monómero derivado de tetrafluoroetileno o una combinación de los mismos, y/o (ii) un material inorgánico que comprende fluoruro de litio (LiF), carbono, alúmina (Al_2O_3), $BaTiO_3$, titanato de litio-lantano (LLTO), óxido de litio-lantano-zirconio (LLZO), conductor superiónico de litio (LISICON), fosfato de litio-aluminio-titanio (LATP), fosfato de litio-aluminio-germanio (LAGP) o una combinación de los mismos,

comprendiendo el método descargar la batería secundaria de metal de litio antes de su carga inicial durante una etapa de activación de la batería secundaria de metal de litio de modo que se produce decapado sobre la superficie del electrodo de metal de litio mientras se mantiene la capa protectora.

2. Método según la reivindicación 1, que comprende además formar la capa protectora mediante deposición, recubrimiento, prensado, laminación o unión.

3. Método según la reivindicación 1, en el que la densidad de corriente de descarga es de 0,01-3 mA/cm^2 durante la etapa de descarga.

4. Método según la reivindicación 3, en el que la densidad de corriente de descarga es de 1-2 mA/cm^2 durante la etapa de descarga.

5. Método según la reivindicación 1, en el que la batería secundaria de metal de litio comprende además un electrodo (50) positivo cuyo material activo de electrodo positivo es óxido de metal de litio y/u óxido de metal libre de litio.

6. Método según la reivindicación 5, en el que el óxido de metal libre de litio es óxido de vanadio, óxido de manganeso, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de niobio, fosfato de hierro o cualquier combinación de los mismos.

7. Método según la reivindicación 1, en el que la densidad de corriente de partida de la carga inicial es de 0,01-2 mA/cm^2.

FIG. 1

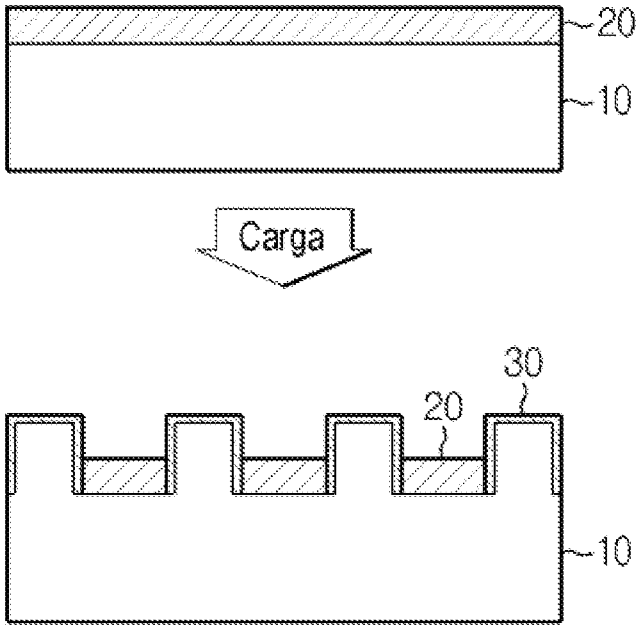


FIG. 2

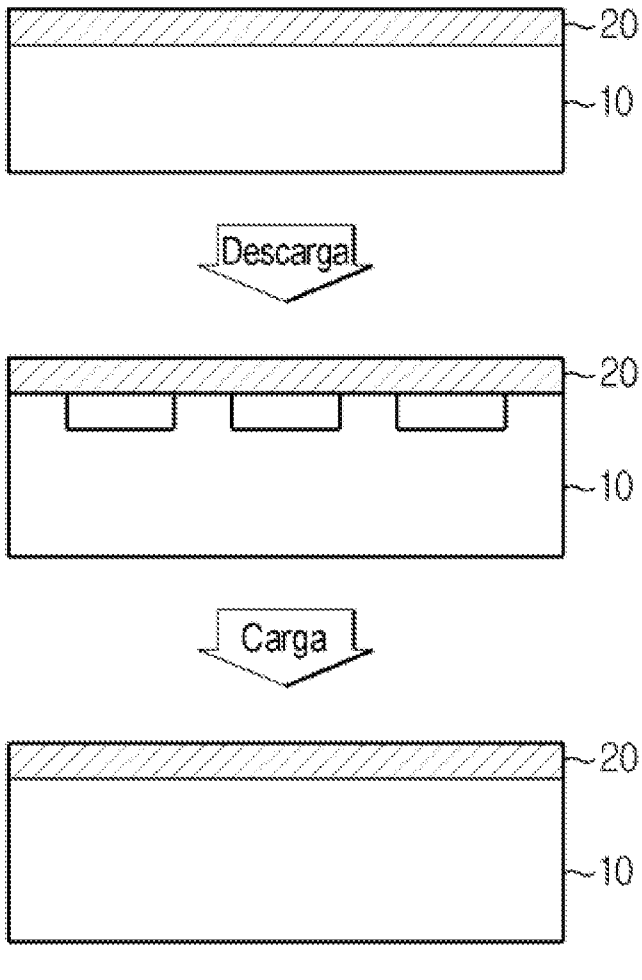


FIG. 3

