

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 938 722**

51 Int. Cl.:

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2020** **PCT/KR2020/008951**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2021** **WO21006629**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2020** **E 20836887 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2023** **EP 3972013**

54 Título: **Método para fabricar un ánodo**

30 Prioridad:

08.07.2019 KR 20190081959

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

14.04.2023

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;
LEE, YONG JU y
KIM, YE RI

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 938 722 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 fabricar un ánodo

5 **Campo técnico**Referencia cruzada a solicitud relacionada

10 Esta solicitud reivindica la prioridad y el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0081959, presentada el 8 de julio de 2019.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a un método de fabricación de un electrodo negativo.

Antecedentes de la técnica

20 Recientemente, con la rápida expansión de dispositivos electrónicos que usan baterías, tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil, un vehículo eléctrico, y similares, la demanda de una batería secundaria que sea de tamaño pequeño y ligera, pero tenga una capacidad relativamente alta, está aumentando rápidamente. En particular, las baterías secundarias de litio son ligeras y tienen una alta densidad de energía y, por tanto, están recibiendo atención como fuente de alimentación de accionamiento para dispositivos portátiles. Por consiguiente, se han realizado activamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de la batería secundaria de litio.

25 La batería secundaria de litio incluye generalmente un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, un electrolito, un disolvente orgánico, y similares. Además, en el electrodo positivo y el electrodo negativo, puede formarse una capa de material activo que incluye un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo en un colector de corriente. En general, se usa un óxido de metal que contiene litio tal como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , o similar, como material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo, y se usa un material a base de carbono o un material a base de silicio que no contiene litio como material activo de electrodo negativo en el electrodo negativo.

35 En el caso de un electrodo negativo de este tipo, se forma una película de pasivación tal como una capa de interfase de electrolito sólido (capa de SEI) sobre la superficie del electrodo negativo durante la carga inicial. Además, dado que la película de pasivación interfiere con la inserción de un disolvente orgánico en el electrodo negativo y suprime la reacción de descomposición de un disolvente orgánico, se estabiliza la estructura de electrodo negativo, se mejora la reversibilidad del electrodo negativo y la estructura de electrodo negativo permite su uso como electrodo negativo. Sin embargo, la reacción de formación de la película de pasivación, que es una reacción irreversible, conduce al consumo de iones de litio, lo que da como resultado una capacidad de batería reducida y, dado que los iones de litio se consumen mientras se repite el ciclo de batería de la batería, se deterioran la capacidad y la vida útil del ciclo.

45 Por consiguiente, se ha desarrollado un método de litación previa de un electrodo negativo intercalando litio en el electrodo negativo para promover la formación previa de una película de pasivación sobre la superficie del electrodo negativo, la prevención de la degradación de la capacidad y la mejora de la duración de la vida útil por ciclo.

50 Como ejemplo del método de litación previa, existe un método de introducir una estructura de electrodo negativo en una disolución que contiene sal de litio y cargar electroquímicamente la estructura de electrodo negativo usando un metal de litio como contraelectrodo. Sin embargo, en el caso del método, es necesario espaciar la estructura de electrodo negativo y el metal de litio mediante una distancia predeterminada para impedir un cortocircuito eléctrico y, por consiguiente, surgen problemas debido a que aumentan la distancia y la resistencia requeridas para que se intercalen los iones de litio en la estructura de electrodo negativo y la estructura de electrodo negativo no se somete a litación previa de manera uniforme con los iones de litio.

55 Por consiguiente, existe la necesidad de desarrollar un método de litación previa de manera uniforme de un electrodo negativo mientras se logra el propósito de la litación previa.

60 La patente coreana registrada n.º 10-0291067 divulga un método de litación previa de un electrodo de carbono y un método de fabricación de una batería secundaria de litio usando el mismo.

Documento de la técnica anterior**Documento de patente**

65 Patente coreana registrada n.º 10-0291067

Divulgación

Problema técnico

La presente invención se refiere a proporcionar un método de fabricación de un electrodo negativo, que es capaz de impedir la expansión de volumen, la deformación estructural y el daño a un material activo provocados por la litación previa, realizar de manera uniforme la litación previa y mejorar las características de vida útil del electrodo negativo comprimiendo y cargando electroquímicamente una estructura de electrodo negativo con una pluralidad de rodillos de litación previa y aumentando la presión de compresión de los rodillos de litación previa a medida que la estructura de electrodo negativo se mueve en la litación previa de la estructura de electrodo negativo, de una manera rodillo a rodillo.

Solución técnica

Un aspecto de la presente invención proporciona un método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención que incluye preparar un rodillo de electrodo negativo sobre el que se enrolla una estructura de electrodo negativo, en el que la estructura de electrodo negativo comprende un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo, preparar un baño de litación previa que comprende una disolución de litación previa, en el que el baño de litación previa se reparte secuencialmente en una sección de impregnación, una sección de litación previa y una sección de envejecimiento, impregnar la estructura de electrodo negativo con la disolución de litación previa mientras se desenrolla la estructura de electrodo negativo a partir del rodillo de electrodo negativo y se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de impregnación, someter a litación previa la estructura de electrodo negativo mientras se saca la estructura de electrodo negativo de la sección de impregnación y se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de litación previa, y envejecer la estructura de electrodo negativo mientras se saca la estructura de electrodo negativo de la sección de litación previa y se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de envejecimiento, en el que la litación previa de la estructura de electrodo negativo comprende: (a) disponer una pluralidad de rodillos de litación previa, en el que cada rodillo es giratorio y comprende un núcleo, una capa de metal de litio formada sobre el núcleo y una capa de separador formada sobre la capa de metal de litio, en la sección de litación previa en la dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo y (b) someter a litación previa la estructura de electrodo negativo cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo mientras se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de litación previa, en el que la capa de material activo de electrodo negativo está en contacto con la pluralidad de rodillos de litación previa, y comprimiendo la estructura de electrodo negativo con la pluralidad de rodillos de litación previa, y en el que las presiones de compresión de los rodillos de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo aumentan a medida que la estructura de electrodo negativo se mueve.

Efectos ventajosos

Según un método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención, se carga electroquímicamente una estructura de electrodo negativo mientras se comprime con una pluralidad de rodillos de litación previa en la realización de la litación previa de la estructura de electrodo negativo mediante un método de rodillo a rodillo, y en este caso, las presiones de compresión de la pluralidad de rodillos de litación previa aumentan en la dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo. Según la presente invención, puesto que las presiones de compresión aumentan en la dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo, pueden impedirse la expansión de volumen, la deformación estructural y el daño a un material activo debidos a la litación previa, y al mismo tiempo, la litación previa puede realizarse de manera uniforme y, por tanto, se prefiere para mejorar las características de vida útil de un electrodo negativo.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática para describir un método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención.

Modos de la invención

Los términos usados en la presente memoria descriptiva se usan sólo para describir diversas realizaciones específicas y no se pretende que limiten la presente invención. Tal como se usa en el presente documento, se pretende que las formas en singular también incluyan las formas en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Debe entenderse que los términos “que comprende”, “que incluye”, “que contiene” y/o “que tiene”, cuando se usan en el presente documento, especifican la presencia de características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos mencionados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o

combinaciones de los mismos.

En la presente memoria descriptiva, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede definirse como el diámetro de partícula correspondiente al 50% en una curva de distribución de diámetro de partícula basado en volumen acumulada. El diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede medirse usando un método de difracción láser. El método de difracción láser puede usarse para medir un diámetro de partícula en el intervalo de submicrómetros a varios micrómetros, y pueden obtenerse resultados con alta reproducibilidad y alta resolución.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle.

<Método de fabricación de un electrodo negativo>

La presente invención se refiere a un método de fabricación de un electrodo negativo, y específicamente, a un método de fabricación de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

Un método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención incluye: preparar un rodillo de electrodo negativo sobre el que se enrolla una estructura de electrodo negativo, en el que la estructura de electrodo negativo comprende un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo; preparar un baño de litación previa que comprende una disolución de litación previa, en el que el baño de litación previa se reparte secuencialmente en una sección de impregnación, una sección de litación previa y una sección de envejecimiento; impregnar la estructura de electrodo negativo con la disolución de litación previa mientras se desenrolla la estructura de electrodo negativo a partir del rodillo de electrodo negativo y se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de impregnación; someter a litación previa la estructura de electrodo negativo mientras se saca la estructura de electrodo negativo de la sección de impregnación y se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de litación previa; y envejecer la estructura de electrodo negativo mientras se saca la estructura de electrodo negativo de la sección de litación previa y se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de envejecimiento, en el que la litación previa de la estructura de electrodo negativo comprende (a) disponer una pluralidad de rodillos de litación previa, en el que cada rodillo es giratorio y comprende un núcleo, una capa de metal de litio formada sobre el núcleo y una capa de separador formada sobre la capa de metal de litio, en la sección de litación previa en la dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo y (b) someter a litación previa la estructura de electrodo negativo cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo mientras se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de litación previa, en el que la capa de material activo de electrodo negativo está en contacto con la pluralidad de rodillos de litación previa, y comprimiendo la estructura de electrodo negativo con la pluralidad de rodillos de litación previa, y en el que las presiones de compresión de los rodillos de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo aumentan a medida que la estructura de electrodo negativo se mueve.

A continuación en el presente documento, el método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención se describirá con detalle con referencia al dibujo adjunto. Al añadir números de referencia a elementos en cada dibujo, los mismos elementos se designarán por los mismos números de referencia cuando sea posible, incluso si se muestran en dibujos diferentes. Además, en la siguiente descripción de la presente invención, se omitirá una descripción detallada de configuraciones o funciones conocidas incorporadas en el presente documento cuando se determine que la descripción puede hacer que el contenido de la presente invención no esté claro.

La figura 1 es una vista esquemática para describir un método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 1, el método de fabricación de un electrodo negativo según la presente invención incluye preparar un rodillo 20 de electrodo negativo sobre el que se enrolla una estructura 10 de electrodo negativo que incluye un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo.

Según el método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención, un procedimiento de litación previa se realiza desenrollando la estructura 10 de electrodo negativo del rodillo 20 de electrodo negativo sobre el que se enrolla la estructura 10 de electrodo negativo, introduciendo la estructura 10 de electrodo negativo en un baño 1 de litación previa que se describirá a continuación y moviendo la estructura 10 de electrodo negativo a través del baño 1 de litación previa. Es decir, el método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención es para fabricar un electrodo negativo de una manera rodillo a rodillo y tiene la ventaja de mejoras en la procesabilidad y la consistencia de calidad de un producto porque procedimientos tales como impregnación de disolución de electrolito, litación previa, y similares, pueden realizarse al mismo tiempo que la estructura de electrodo negativo se mueve.

La estructura 10 de electrodo negativo se enrolla sobre el rodillo 20 de electrodo negativo e incluye un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo.

El rodillo 20 de electrodo negativo puede usarse sin limitación siempre que permita que la estructura de electrodo negativo se enrolle/desenrolle sobre/a partir del mismo y se usa normalmente en un procedimiento de rodillo a rodillo.

El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Específicamente, como colector de corriente de electrodo negativo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio, plata, o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares.

El colector de corriente de electrodo negativo puede tener generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm .

El colector de corriente de electrodo negativo puede tener irregularidades finas formadas sobre una superficie del mismo para aumentar la fuerza de unión de un material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado, un material textil no tejido, y similares.

La capa de material activo de electrodo negativo se forma sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo. Específicamente, la capa de material activo de electrodo negativo puede formarse sobre una superficie o ambas superficies del colector de corriente de electrodo negativo y se forma preferiblemente sobre ambas superficies del colector de corriente de electrodo negativo en vista de la utilización del material activo de electrodo negativo y la mejora de la densidad de energía de celda.

La capa de material activo de electrodo negativo incluye un material activo de electrodo negativo.

El material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un material activo a base de carbono y un material activo a base de silicio.

El material activo a base de silicio puede conferir excelentes características de capacidad y excelente durabilidad al electrodo negativo o la batería secundaria de la presente invención.

El material activo a base de silicio puede incluir un compuesto representado por SiO_x ($0 \leq x < 2$). Puesto que el SiO_2 no puede reaccionar con los iones de litio y, por tanto, no almacena litio, x está preferiblemente dentro del intervalo anterior y, más preferiblemente, el óxido a base de silicio puede ser SiO .

El material activo a base de silicio puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 1 μm a 30 μm , y preferiblemente, de 3 μm a 15 μm en vista de proporcionar estabilidad estructural y reducir las reacciones secundarias con una disolución de electrolito durante la carga y la descarga.

El material activo a base de carbono puede conferir excelentes características de ciclo o excelentes características de vida útil de la batería al electrodo negativo o la batería secundaria de la presente invención.

Específicamente, el material activo a base de carbono puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito artificial, grafito natural, carbono duro, carbono blando, negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, Super P, grafeno y carbono fibroso, y preferiblemente incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito artificial y grafito natural.

El material activo a base de carbono puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 10 μm a 30 μm , y preferiblemente, de 15 μm a 25 μm en vista de proporcionar estabilidad estructural y reducir las reacciones secundarias con un electrolito durante la carga y la descarga.

Específicamente, el material activo de electrodo negativo incluye preferiblemente tanto el material activo a base de silicio como el material activo a base de carbono en vista de mejorar simultáneamente las características de capacidad y las características de ciclo, y con más detalle, el material activo de electrodo negativo incluye preferiblemente el material activo a base de carbono y el material activo a base de silicio en una razón en peso de 50:50 a 95:5, y más preferiblemente, en una razón en peso de 60:40 a 80:20. Se prefiere una razón en peso en el intervalo anterior en vista de mejorar simultáneamente las características de capacidad y las características de ciclo.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 60% en peso al 99% en peso, y preferiblemente, del 75% en peso al 95% en peso en la capa de material activo de electrodo negativo.

La capa de material activo de electrodo negativo puede incluir además un aglutinante y/o un material conductor además del material activo de electrodo negativo.

El aglutinante se usa para mejorar el rendimiento de una batería mejorando la adhesión entre la capa de material

activo de electrodo negativo y el colector de corriente de electrodo negativo, y puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, un polímero de propileno, poli(ácido acrílico), un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de flúor, y los materiales anteriormente mencionados cuyo hidrógeno se sustituye por Li, Na o Ca, o diversos copolímeros de los mismos.

El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 0,5% en peso al 10% en peso, y preferiblemente, del 1% en peso al 5% en peso en la capa de material activo de electrodo negativo.

El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos en la batería y, por ejemplo, puede usarse grafito tal como grafito natural o 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 o negro térmico; una fibra conductora tal como una fibra de carbono o una fibra de metal; un tubo conductor tal como un nanotubo de carbono; polvo de fluorocarbono; un polvo de metal tal como polvo de aluminio o polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora que consiste en óxido de zinc o titanato de potasio; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno.

El material conductor puede incluirse en una cantidad del 0,5% en peso al 10% en peso, preferiblemente del 1% en peso al 5% en peso en la capa de material activo de electrodo negativo basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo.

La capa de material activo de electrodo negativo puede tener un grosor de 10 μm a 100 μm , y preferiblemente, de 50 μm a 80 μm .

El método de fabricación de un electrodo negativo según la presente invención incluye preparar un baño 1 de litación previa que se reparte secuencialmente en una sección 1A de impregnación, una sección 1B de litación previa y una sección 1C de envejecimiento, y contiene una disolución 1D de litación previa.

El baño 1 de litación previa puede proporcionarse como un lugar en el que la estructura 10 de electrodo negativo desenrollada del rodillo 20 de electrodo negativo puede impregnarse con una disolución de electrolito, someterse a litación previa y envejecerse mientras se mueve en el baño de litación previa.

El tamaño y la forma del baño 1 de litación previa pueden diseñarse de manera apropiada teniendo en cuenta los grados de la impregnación, la litación previa y el envejecimiento de la estructura de electrodo negativo y la distancia de movimiento de la estructura de electrodo negativo según el procesamiento de rodillo a rodillo, o similar. Específicamente, la razón de longitudes de la sección 1A de impregnación, la sección 1B de litación previa y la sección 1C de envejecimiento puede ser de 1 a 10:1:1 a 20, y preferiblemente, de 1,5 a 5:1:2 a 10 para realizar fácilmente la litación previa.

El baño 1 de litación previa contiene la disolución 1D de litación previa. El baño 1 de litación previa se carga al menos parcialmente con la disolución 1D de litación previa, y la estructura 10 de electrodo negativo desenrollada del rodillo 20 de electrodo negativo se introduce en la disolución 1D de litación previa y se mueve a través de cada una de las secciones del baño 1 de litación previa.

La disolución 1D de litación previa puede incluir una sal de litio y un disolvente orgánico.

El disolvente orgánico no está particularmente limitado siempre que pueda servir para llevar a cabo una reacción electroquímica y realizar el papel de un medio que permite el movimiento de iones, y específicamente, puede incluir disolventes a base de éster tales como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona y ϵ -caprolactona; disolventes a base de éter tales como dibutil éter y tetrahidrofurano; disolventes a base de cetona tales como ciclohexanona; disolventes a base de hidrocarburos aromáticos tales como benceno y fluorobenceno; disolventes a base de carbonato tales como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC) y carbonato de propileno (PC); disolventes a base de alcohol tales como alcohol etílico y alcohol isopropílico; nitrilos tales como R-CN (R es un grupo hidrocarburo C2 a C20 lineal, ramificado o cíclico y puede incluir un anillo aromático con dobles enlaces o un enlace éter); amidas tales como dimetilformamida; dioxolanos tales como 1,3-dioxolano; sulfolanos; y similares. Entre estos, se prefiere un disolvente a base de carbonato, y se prefiere más EMC, EC, o similares, en vista de mejorar la estabilidad electroquímica.

La sal de litio puede incluir al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ y preferiblemente incluye LiPF_6 .

La concentración de la sal de litio puede estar en un intervalo de 0,1 M a 3 M, y preferiblemente, de 0,5 M a 1,5 M

basado en la disolución de litación previa, y se prefiere una concentración en este intervalo puesto que la sal de litio puede disolverse suficientemente de modo que los iones de litio pueden intercalarse fácilmente en un material activo.

- 5 En vista de estabilizar la superficie de un material activo de electrodo negativo durante la litación previa para que la litación previa se realice fácilmente, la disolución 1D de litación previa puede incluir además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de vinileno (VC), poliestireno (PS), succinonitrilo, bis(propionitrilo)éter de etilenglicol y bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI), y preferiblemente, un aditivo que incluye FEC.
- 10 El aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1% en peso al 15% en peso, y preferiblemente, del 0,5% en peso al 5% en peso en la disolución de litación previa basado en el peso total de la disolución de litación previa en vista de estabilizar la superficie de un material activo de electrodo negativo para realizar fácilmente la litación previa.
- 15 El baño 1 de litación previa se reparte secuencialmente en la sección 1A de impregnación, la sección 1B de litación previa y la sección 1C de envejecimiento. La sección 1A de impregnación, la sección 1B de litación previa y la sección 1C de envejecimiento no se reparten de manera cerrada en el baño 1 de litación previa, sino que se reparten de manera abstracta según la posición de la estructura de electrodo negativo en el baño de litación previa y el procedimiento realizado en la posición de la estructura de electrodo negativo. Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 1, la sección 1A de impregnación, la sección 1B de litación previa y la sección 1C de envejecimiento se reparten de manera abstracta a través de las líneas de puntos en el baño 1 de litación previa.
- 20 Como el baño 1 de litación previa contiene la disolución 1D de litación previa, la disolución 1D de litación previa también está contenida en la sección 1A de impregnación, la sección 1B de litación previa y la sección 1C de envejecimiento que se reparten en el baño 1 de litación previa.
- 25 En la sección 1A de impregnación, la sección 1B de litación previa y la sección 1C de envejecimiento, uno o más rodillos 21a y 21b fijos pueden disponerse de modo que la estructura 10 de electrodo negativo desenrollada a partir del rodillo 20 de electrodo negativo pueda moverse fácilmente a través de cada una de las secciones 1A, 1B y 1C.
- 30 Los rodillos 21a y 21b fijos están dispuestos de manera fija en el baño 1 de litación previa, y la estructura 10 de electrodo negativo desenrollada puede moverse a través de cada una de las secciones en el baño 1 de litación previa a lo largo de los rodillos 21a y 21b fijos. Específicamente, tal como se ilustra en la figura 1, el uno o más rodillos 21a y 21b fijos pueden disponerse en ambos extremos del baño 1 de litación previa.
- 35 El tamaño o la longitud de cada una de la sección 1A de impregnación, la sección 1B de litación previa y la sección 1C de envejecimiento puede diseñarse de manera apropiada teniendo en cuenta los grados de impregnación de la disolución de electrolito, litación previa y envejecimiento de la estructura 10 de electrodo negativo.
- 40 La temperatura del baño 1 de litación previa o la disolución 1D de litación previa puede estar en un intervalo de 10°C a 80°C, preferiblemente, de 20°C a 60°C, y más preferiblemente, de 25°C a 40°C, y cuando la temperatura está dentro de este intervalo, puede someterse a litación previa fácilmente un electrodo negativo, y los iones de litio pueden difundirse fácilmente en la estructura de electrodo negativo.
- 45 El método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención incluye impregnar la estructura 10 de electrodo negativo con la disolución 1D de litación previa mientras se desenrolla la estructura 10 de electrodo negativo a partir del rodillo 20 de electrodo negativo y se mueve la estructura 10 de electrodo negativo a través de la sección 1A de impregnación.
- 50 La estructura 10 de electrodo negativo desenrollada a partir del rodillo 20 de electrodo negativo se introduce en el baño 1 de litación previa y se mueve a través de la sección 1A de impregnación. Específicamente, la estructura 10 de electrodo negativo desenrollada a partir del rodillo 20 de electrodo negativo puede moverse a través de la sección 1A de impregnación a lo largo de los rodillos 21a y 21b fijos.
- 55 Como la estructura 10 de electrodo negativo se mueve a través de la sección 1A de impregnación, se logra la impregnación de disolución de electrolito con la disolución 1D de litación previa en la sección 1A de impregnación. Debido a la impregnación de disolución de electrolito, los iones de litio pueden intercalarse más fácilmente en la litación previa de la estructura 10 de electrodo negativo.
- 60 El tiempo requerido por la estructura 10 de electrodo negativo para moverse a través de la sección 1A de impregnación es de 1 vez a 10 veces, y preferiblemente, de 1,5 veces a 5 veces el tiempo requerido por la estructura 10 de electrodo negativo para moverse a través de la sección 1B de litación previa, y cuando el tiempo está dentro del intervalo anteriormente descrito, es posible formar una película de pasivación más uniformemente en la litación previa que se describirá a continuación y realizar la litación previa.
- 65 El método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención incluye someter a litación previa la estructura 10 de electrodo negativo mientras se saca la estructura de electrodo negativo de la sección 1A de

impregnación y se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección 1B de litación previa.

La estructura 10 de electrodo negativo se hace pasar a través de la sección 1A de impregnación y entra en la sección 1B de litación previa, y en la sección 1B de litación previa, se somete a litación previa la estructura 10 de electrodo negativo, y los iones de litio se intercalan en la capa de material activo de electrodo negativo o el material activo de electrodo negativo y, por consiguiente, se elimina la capacidad irreversible del material activo de electrodo negativo y se forma una película de pasivación.

Aunque la estructura 10 de electrodo negativo se mueve a través de la sección 1B de litación previa, la litación previa se realiza simultáneamente.

El tiempo requerido por la estructura 10 de electrodo negativo para moverse a través de la sección 1B de litación previa puede estar en un intervalo de 5 minutos a 120 minutos, preferiblemente, de 10 minutos a 90 minutos, y más preferiblemente, de 15 minutos a 40 minutos, y se prefiere un tiempo en este intervalo en vista del hecho de que el material activo de electrodo negativo puede someterse a litación previa de manera más uniforme y puede impedirse un aumento en los productos de reacción secundarios en un electrodo negativo debido a una litación previa excesiva.

La litación previa de la estructura de electrodo negativo incluye (a) disponer una pluralidad de rodillos 30 de litación previa, cada uno de los cuales es giratorio e incluye un núcleo 31, una capa 32 de metal de litio formada sobre el núcleo 31 y una capa 33 de separador formada sobre la capa 32 de metal de litio, en la sección 1B de litación previa en la dirección de movimiento de la estructura 10 de electrodo negativo y (b) someter a litación previa la estructura 10 de electrodo negativo cargando electroquímicamente la estructura 10 de electrodo negativo mientras se mueve la estructura 10 de electrodo negativo a través de la sección 1B de litación previa, de modo que la capa de material activo de electrodo negativo está en contacto con la pluralidad de rodillos 30 de litación previa, y comprimiendo la estructura 10 de electrodo negativo con la pluralidad de rodillos 30 de litación previa. Además, la litación previa de la estructura de electrodo negativo se realiza mediante un método de aumentar las presiones de compresión de los rodillos 30 de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo a medida que la estructura 10 de electrodo negativo se mueve.

La litación previa de la estructura de electrodo negativo se realiza mediante un método que incluye (a) disponer la pluralidad de rodillos 30 de litación previa, cada uno de los cuales es giratorio e incluye el núcleo 31, la capa 32 de metal de litio formada sobre el núcleo 31 y la capa 33 de separador formada sobre la capa 32 de metal de litio, en la sección 1B de litación previa en la dirección de movimiento de la estructura 10 de electrodo negativo.

Cada uno de los rodillos 30 de litación previa incluye el núcleo 31, la capa 32 de metal de litio formada sobre el núcleo 31 y la capa 33 de separador formada sobre la capa 32 de metal de litio.

Un medio giratorio configurado para girar el rodillo 30 de litación previa puede acoplarse al núcleo 31, y el rodillo 30 de litación previa puede girarse a medida que gira el núcleo 31.

El núcleo 31 puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio y carbono calcinado, y puede incluir preferiblemente acero inoxidable en vista de la baja reactividad y la alta estabilidad a alta tensión y baja tensión y la viabilidad económica.

La capa 32 de metal de litio puede proporcionarse como contraelectrodo para la estructura de electrodo negativo en la realización de la litación previa, y puede funcionar como una fuente de litio que transfiere los iones de litio a la estructura de electrodo negativo cuando se realiza la litación previa cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo.

Puede diseñarse de manera apropiada el grosor de la capa 32 de metal de litio teniendo en cuenta el grado de litación previa del material activo de electrodo negativo y, específicamente, puede estar en un intervalo de 20 μm a 400 μm , y preferiblemente, de 50 μm a 200 μm .

La capa 33 de separador puede impedir un fenómeno, en el que los electrodos se cortocircuitan, que puede producirse cuando la estructura 10 de electrodo negativo se pone en contacto directo con la capa 32 de metal de litio mientras se comprime y se carga electroquímicamente y también impide un problema en el que la tasa de intercalación de litio en la estructura 10 de electrodo negativo no se controla cuando la estructura 10 de electrodo negativo se pone en contacto directo con la capa 32 de metal de litio.

Como capa 33 de separador, se prefiere una capa de separador que presente baja resistencia a la migración de iones de litio y tenga una excelente capacidad de impregnación de disolución de electrolito. Específicamente, la capa de separador puede incluir: una película porosa de polímero que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un polímero de etileno, un polímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, un copolímero de etileno/metacrilato y un polímero a base de olefina; un material textil no tejido poroso que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fibra de vidrio de alto punto de fusión y

fibra de poli(tereftalato de etileno); o una combinación de dos o más de los mismos. La capa de separador incluye preferiblemente una película porosa de polímero e incluye más preferiblemente un polímero de propileno en vista de garantizar la estabilidad mecánica y la estabilidad química.

- 5 La capa 33 de separador puede tener un grosor de 5 a 30 μm , y preferiblemente, de 8 a 20 μm en vista de una intercalación/difusión fácil de litio al interior/en la estructura de electrodo negativo y una litación previa uniforme.

El diámetro del rodillo 30 de litación previa puede estar en un intervalo de 2,5 cm a 20 cm, y preferiblemente, de 5 cm a 12 cm, y se prefiere un diámetro en este intervalo en vista del fácil diseño de un aparato de litación previa.

- 10 La pluralidad de rodillos 30 de litación previa se disponen en la dirección de movimiento de la estructura 10 de electrodo negativo. Por ejemplo, debido a que los rodillos 30 de litación previa se disponen para estar en contacto con la capa de material activo de electrodo negativo, y la capa de material activo de electrodo negativo se dispone sobre una superficie o ambas superficies del colector de corriente de electrodo negativo, puede disponerse una pluralidad de rodillos de litación previa sobre una superficie o ambas superficies de la estructura de electrodo negativo. Por ejemplo, tal como se ilustra en la figura 1, puede disponerse una pluralidad de rodillos 30a, 30b, 30c, 30d y 30e de litación previa sobre una superficie de la estructura 10 de electrodo negativo en la dirección de movimiento de la estructura 10 de electrodo negativo, y puede disponerse una pluralidad de rodillos 30a', 30b', 30c', 30d' y 30e' de litación previa sobre la otra superficie de la estructura 10 de electrodo negativo en la dirección de movimiento de la estructura 10 de electrodo negativo. En la figura 1, los rodillos 30a, 30b, 30c, 30d, 30e, 30a', 30b', 30c', 30d' y 30e' de litación previa pueden incluir cada uno el núcleo 31, la capa 32 de metal de litio y la capa 33 de separador que se describen anteriormente. El número de los rodillos 30 de litación previa no está particularmente limitado, y puede determinarse de manera apropiada teniendo en cuenta la longitud o similar de la sección de litación previa.

- 25 El rodillo 30 de litación previa es giratorio y, en particular, puede girar a medida que la estructura 10 de electrodo negativo se mueve a través de la sección de litación previa. Por consiguiente, cuando el rodillo 30 de litación previa comprime la estructura 10 de electrodo negativo, puede aplicarse una presión lineal distinta de la presión superficial a la estructura 10 de electrodo negativo, y la estructura de electrodo negativo puede comprimirse y someterse a litación previa hasta un nivel uniforme en comparación con el caso en el que se aplica una presión superficial a una estructura de electrodo negativo por una fuente de litio que tiene una forma de placa.

- 30 La litación previa de la estructura de electrodo negativo incluye (b) someter a litación previa la estructura 10 de electrodo negativo cargando electroquímicamente la estructura 10 de electrodo negativo mientras se mueve la estructura 10 de electrodo negativo a través de la sección 1B de litación previa, de modo que la capa de material activo de electrodo negativo está en contacto con la pluralidad de rodillos 30 de litación previa, y comprimiendo la estructura 10 de electrodo negativo con la pluralidad de rodillos 30 de litación previa. Además, y la litación previa de la estructura de electrodo negativo se realiza mediante un método de aumentar las presiones de compresión de los rodillos 30 de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo a medida que la estructura 10 de electrodo negativo se mueve.

- 35 Según el método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención, una estructura de electrodo negativo se somete a litación previa simultáneamente mientras se comprime con una pluralidad de rodillos de litación previa en la realización de la litación previa de una manera rodillo a rodillo. Por consiguiente, incluso cuando se intercala litio en la estructura de electrodo negativo o los materiales activos de electrodo negativo a través de la litación previa, puede mantenerse la distancia entre los materiales activos de electrodo negativo, puede impedirse la expansión de volumen o deformación estructural de la estructura de electrodo negativo y puede mejorarse la uniformidad de la litación previa. Por tanto, puede impedirse que un electrodo negativo fabricado mediante el método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención tenga resistencia aumentada y pueda presentar una excelente tasa de retención de capacidad y características de ciclo mejoradas.

- 40 Además, el método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención se realiza mediante un método de disponer una pluralidad de rodillos de litación previa en la dirección de movimiento de una estructura de electrodo negativo y aumentar las presiones de compresión de los rodillos de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo a medida que la estructura de electrodo negativo se mueve. Por ejemplo, cuando la estructura de electrodo negativo entra en una sección de litación previa, el rodillo de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo comprime la estructura de electrodo negativo con una presión de compresión relativamente baja, y las presiones de compresión de los rodillos de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo pueden aumentarse de manera proporcional a medida que la estructura de electrodo negativo se mueve a través de la sección de litación previa. En el caso de que la estructura de electrodo negativo se cargue electroquímicamente mientras se comprime bajo alta presión cuando entra en la sección de litación previa, puede dañarse estructuralmente un material activo, pero, según la presente invención, pueden impedirse la deformación estructural de la estructura de electrodo negativo y el daño al material activo mientras se logra una litación previa uniforme, lo que es ventajoso para mejorar las características de vida útil del electrodo negativo.

- 65 Además, se prefiere el método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención porque puede

realizarse de manera continua un procedimiento de impregnación de disolución de electrolito en una sección de impregnación y un procedimiento de litación previa en una sección de litación previa y, por tanto, puede mejorarse la procesabilidad en la fabricación de un producto y la consistencia de calidad del producto.

Las presiones de compresión de la pluralidad de rodillos de litación previa pueden estar en un intervalo de 5 kg/cm a 1.600 kg/cm, preferiblemente, de 10 kg/cm a 850 kg/cm, y más preferiblemente, de 25 kg/cm a 300 kg/cm. Cuando las presiones de compresión están dentro del intervalo anteriormente descrito, puede suprimirse suficientemente la expansión de volumen del electrodo negativo provocada por la litación previa, y al mismo tiempo, puede impedirse que el material activo de electrodo negativo se rompa o se dañe debido a una presión excesiva.

Cuando la estructura de electrodo negativo entra en la sección de litación previa, las presiones de compresión de los rodillos de litación previa pueden estar en un intervalo de 5 kg/cm a 180 kg/cm, y preferiblemente, de 25 kg/cm a 80 kg/cm, y cuando la estructura de electrodo negativo se hace pasar a través de la sección de litación previa, las presiones de compresión de los rodillos de litación previa pueden estar en un intervalo de 40 kg/cm a 1.600 kg/cm, preferiblemente, de 100 kg/cm a 850 kg/cm, y más preferiblemente, de 150 kg/cm a 300 kg/cm. Cuando las presiones de compresión están dentro del intervalo anteriormente descrito, la litación previa puede realizarse suficientemente sin dañar el material activo cuando la estructura de electrodo negativo entra en la sección de litación previa, y la expansión de volumen del material activo de electrodo negativo, que se produce cuando se realiza la litación previa mientras la estructura de electrodo negativo se mueve a través de la sección de litación previa, puede suprimirse fácilmente a medida que aumentan las presiones de compresión.

Las diferencias entre las presiones de compresión de los rodillos de litación previa cuando la estructura de electrodo negativo entra en la sección de litación previa y las presiones de compresión de los rodillos de litación previa cuando la estructura de electrodo negativo se hace pasar a través de la sección de litación previa pueden estar en un intervalo de 15 kg/cm a 1.500 kg/cm, preferiblemente, de 130 kg/cm a 500 kg/cm, y más preferiblemente, de 150 kg/cm a 190 kg/cm. Cuando las diferencias entre las presiones de compresión están dentro del intervalo anteriormente descrito, la litación previa puede realizarse suficientemente sin dañar el material activo cuando la estructura de electrodo negativo entra en la sección de litación previa, y la expansión de volumen del material activo de electrodo negativo, que se produce cuando se realiza la litación previa mientras que la estructura de electrodo negativo se mueve a través de la sección de litación previa, puede suprimirse fácilmente a medida que aumentan las presiones de compresión.

Según la presente invención, las presiones de compresión de los rodillos de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo pueden aumentarse de manera proporcional a medida que la estructura de electrodo negativo se mueve. En las presiones de compresión de la pluralidad de rodillos de litación previa dispuestos en la sección de litación previa, cuando la estructura de electrodo negativo entra en la sección de litación previa, la presión de compresión del rodillo de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo se controla para que sea lo más baja posible, y entonces las presiones de compresión de los rodillos de litación previa pueden aumentarse de manera proporcional a medida que la estructura de electrodo negativo se mueve a través de la sección de litación previa, y cuando la estructura de electrodo negativo se hace pasar a través de la sección de litación previa, la presión de compresión del rodillo de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo se controla para que sea lo más grande posible. Debido al aumento proporcional en las presiones de compresión de la pluralidad de rodillos de litación previa, la estructura de electrodo negativo puede someterse a litación previa de manera fácil y estable sin generar daño.

La carga electroquímica puede realizarse mediante una reacción de oxidación-reducción de la estructura 10 de electrodo negativo comprimida usando un dispositivo de carga y descarga electroquímica. La capa 32 de metal de litio en el rodillo 30 de litación previa puede hacerse funcionar como contraelectrodo para la estructura 10 de electrodo negativo.

La carga electroquímica puede realizarse a una densidad de corriente de 0,2 mA/cm² a 10 mA/cm², y preferiblemente, de 2 mA/cm² a 6 mA/cm², y cuando la estructura de electrodo negativo se carga electroquímicamente con una densidad de corriente dentro del intervalo anteriormente descrito, el material activo de electrodo negativo puede someterse a litación previa de manera estable y uniforme.

La litación previa puede realizarse cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo hasta del 5 al 50%, preferiblemente, del 15 al 35% del estado de carga (SoC) de la estructura de electrodo negativo. Se prefiere que la litación previa se realice cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo dentro del intervalo anteriormente descrito, porque puede formarse de manera uniforme y estable una película de pasivación sobre la superficie de la estructura de electrodo negativo y, por tanto, puede mejorarse la capacidad reversible de una batería, de modo que pueden mejorarse las características de ciclo de la batería.

El método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención incluye envejecer la estructura 10 de electrodo negativo mientras se saca la estructura 10 de electrodo negativo de la sección 1B de litación previa y se mueve la estructura 10 de electrodo negativo a través de la sección 1C de envejecimiento.

A medida que se saca la estructura 10 de electrodo negativo de la sección 1B de litación previa, la estructura de electrodo negativo entra en la sección 1C de envejecimiento.

A medida que la estructura de electrodo negativo sometida a litación previa se mueve a través de la sección 1C de envejecimiento que contiene la disolución 1D de litación previa, los iones de litio intercalados mediante la litación previa pueden difundirse de manera más uniforme sobre la superficie y al interior del material activo de electrodo negativo. Cuando no se realiza el procedimiento de envejecimiento después de la litación previa, no se prefiere porque los iones de litio no pueden difundirse de manera uniforme en el material activo de electrodo negativo y, por tanto, puede ser difícil eliminar suficientemente la capacidad irreversible incluso aunque se haya realizado la litación previa, y la carga y la descarga no pueden producirse de manera uniforme después de que se fabrique un electrodo negativo.

El tiempo requerido por la estructura 10 de electrodo negativo para moverse a través de la sección 1C de envejecimiento es de 0,5 veces a 21 veces, y preferiblemente, de 1,8 veces a 10 veces el tiempo requerido por la estructura 10 de electrodo negativo para moverse a través de la sección 1B de litación previa. Se prefiere el tiempo en el intervalo anteriormente descrito, ya que los iones de litio pueden difundirse de manera más uniforme en el material activo de electrodo negativo, y pueden prevenirse los fenómenos en los que la capa de material activo de electrodo negativo se desprende del colector de corriente debido a un envejecimiento excesivo y aumenta la resistencia debido a un aumento en el grosor de un recubrimiento superficial de un electrodo negativo.

El método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención puede incluir además lavar la estructura 10 de electrodo negativo envejecida extrayendo la estructura 10 de electrodo negativo envejecida del baño 1 de litación previa, introduciendo la estructura 10 de electrodo negativo envejecida en un baño 2 de lavado que contiene un disolvente 2A orgánico y moviendo la estructura 10 de electrodo negativo envejecida a través del baño 2 de lavado.

Puesto que el método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención incluye además el procedimiento de lavado después de la litación previa y el envejecimiento de la estructura 10 de electrodo negativo, pueden retirarse las impurezas que permanecen en la estructura de electrodo negativo.

El procedimiento de lavado puede realizarse extrayendo la estructura 10 de electrodo negativo envejecida del baño 1 de litación previa e introduciendo la estructura 10 de electrodo negativo envejecida en el baño 2 de lavado proporcionado de manera independiente.

El procedimiento de lavado puede realizarse descargando la estructura 10 de electrodo negativo envejecida del baño 1 de litación previa e introduciendo la estructura 10 de electrodo negativo envejecida en el baño 2 de lavado a través de un rodillo 22 fijo dispuesto entre el baño 1 de litación previa y el baño 2 de lavado, y la estructura 10 de electrodo negativo envejecida puede lavarse mientras se mueve a través del baño 2 de lavado. El movimiento de la estructura 10 de electrodo negativo en el baño 2 de lavado puede realizarse mediante rodillos 23a y 23b fijos proporcionados de manera independiente.

El baño 2 de lavado contiene el disolvente 2A orgánico, específicamente, el disolvente 2A orgánico no contiene una sal de litio. El procedimiento de lavado se realiza mientras se mueve la estructura de electrodo negativo envejecida en la disolución que no contiene una sal de litio. Como disolvente 2A orgánico, puede usarse el disolvente orgánico enumerado en la descripción de la disolución de litación previa.

El tiempo requerido por la estructura 10 de electrodo negativo envejecida para moverse a través del baño 2 de lavado es de 0,1 veces a 5 veces, y preferiblemente, de 0,5 veces a 2 veces el tiempo requerido por la estructura 10 de electrodo negativo para moverse a través de la sección 1B de litación previa, y cuando el tiempo está dentro del intervalo anteriormente descrito, pueden eliminarse fácilmente las impurezas que permanecen en la estructura de electrodo negativo.

El método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención puede incluir además secar la estructura 10 de electrodo negativo lavada.

A través del procedimiento de secado, puede eliminarse el disolvente orgánico que permanece en la estructura de electrodo negativo después de los procedimientos de impregnación, litación previa, envejecimiento y/o lavado.

Específicamente, el procedimiento de secado puede realizarse extrayendo la estructura 10 de electrodo negativo lavada del baño 2 de lavado e introduciendo la estructura 10 de electrodo negativo lavada en una parte 3 de secado proporcionada de manera independiente. Un rodillo 24 fijo puede disponerse entre el baño 2 de lavado y la parte 3 de secado, y la estructura 10 de electrodo negativo puede moverse a lo largo del rodillo 24 fijo.

El procedimiento de secado puede realizarse mediante aire o un gas inerte. El gas inerte puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ar, N₂ y He.

El procedimiento de secado puede realizarse a de 10°C a 80°C, preferiblemente, de 20°C a 60°C, y más preferiblemente, de 25°C a 40°C, y se prefiere una temperatura en este intervalo en vista de prevenir que la estructura de electrodo negativo se oxide y mantenga la estructura de electrodo negativo en el estado sometido a litación previa.

El tiempo requerido para secar la estructura 10 de electrodo negativo lavada puede ser de 0,1 veces a 5 veces, y preferiblemente, de 0,5 veces a 2 veces el tiempo requerido por la estructura 10 de electrodo negativo para moverse a través de la sección de litación previa, y se prefiere un tiempo en este intervalo puesto que el disolvente orgánico que permanece en la estructura de electrodo negativo puede eliminarse fácilmente, y puede impedirse el daño a la estructura de electrodo negativo que puede provocarse por el disolvente orgánico que permanece en la estructura de electrodo negativo durante un largo tiempo.

En la parte 3 de secado, puede instalarse un rodillo 25 colector, y la estructura 10 de electrodo negativo que se ha movido a través de la parte 3 de secado puede enrollarse sobre el rodillo 25 colector.

El método de fabricación de un electrodo negativo de la presente invención puede incluir además fabricar un electrodo negativo desenrollando la estructura 10 de electrodo negativo a partir del rodillo 25 colector y cortando la estructura 10 de electrodo negativo.

El electrodo negativo puede ensamblarse con un electrodo positivo, un separador, un electrolito, y similares, tal como se describirá a continuación y, por consiguiente, puede fabricarse una batería secundaria, específicamente una batería secundaria de litio.

El electrodo negativo fabricado mediante el método de fabricación anteriormente descrito tiene reversibilidad mejorada y eficiencia inicial mejorada debido a los procedimientos de litación previa y envejecimiento. Por consiguiente, el electrodo negativo fabricado mediante el método de fabricación de la presente invención se aplica preferiblemente a una batería secundaria, específicamente, una batería secundaria de litio.

Además, según el método de fabricación anteriormente descrito, los procedimientos de impregnación de disolución de electrolito, litación previa, envejecimiento, lavado adicional y/o secado adicional de la estructura de electrodo negativo pueden realizarse a la vez mediante un método de rodillo a rodillo y, por consiguiente, pueden mejorar la procesabilidad en la fabricación de un electrodo negativo, y también puede mejorarse la consistencia de calidad a un nivel superior.

La batería secundaria puede incluir el electrodo negativo fabricado mediante el método de fabricación anteriormente descrito, un electrodo positivo dispuesto enfrente al electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y un electrolito. El electrodo negativo se ha descrito anteriormente, y el electrodo positivo, el separador y el electrolito pueden usarse sin limitación siempre que se usen normalmente en una batería secundaria de litio.

La batería secundaria es útil en dispositivos portátiles tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil y una cámara digital y en el campo de los vehículos eléctricos tal como un vehículo eléctrico híbrido (VEH).

Además, la batería secundaria puede aplicarse a un módulo de batería que incluye la batería secundaria como celda unitaria o un bloque de baterías que incluye la misma.

El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de un dispositivo de tamaño medio a grande de uno cualquiera o más de herramientas eléctricas; vehículos eléctricos incluyendo vehículos eléctricos (VE), vehículos eléctricos híbridos y vehículos eléctricos híbridos enchufables (VEHE); o sistemas para almacenamiento de energía.

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle ejemplos de la presente invención de modo que los expertos habituales en la técnica puedan llevar a cabo fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede realizarse de diversas formas diferentes y no está limitada a los ejemplos descritos a continuación.

Ejemplos

Ejemplo 1: Fabricación de electrodo negativo

<Preparación de estructura de electrodo negativo>

Se preparó un material activo de electrodo negativo mezclando grafito natural (diámetro de partícula promedio (D_{50}): 20 μm) y SiO (diámetro de partícula promedio (D_{50}): 5 μm) en una razón en peso de 70:30.

Se mezclaron el material activo de electrodo negativo, negro de Denka como material conductor, caucho de

estireno-butadieno (SBR) como aglutinante y carboximetilcelulosa (CMC) como espesante en una razón en peso de 92:3:3,5:1,5 para preparar una suspensión de electrodo negativo.

5 Se aplicó la suspensión de electrodo negativo sobre ambas superficies de un colector de corriente de cobre (grosor: 8 μm), y se comprimió con rodillo el colector de corriente de cobre resultante y se secó en un horno de vacío a 130°C durante 12 horas para formar una capa de material activo de electrodo negativo (grosor: 70 μm) sobre ambas superficies del colector de corriente de electrodo negativo de cobre, preparando de ese modo una estructura de electrodo negativo.

10 Se enrolló la estructura de electrodo negativo sobre un rodillo de electrodo negativo fabricado de acero inoxidable y que tenía un diámetro de 3 pulgadas (7,62 cm).

<Preparación de baño de litación previa>

15 Se preparó un baño de litación previa fabricado de acero inoxidable y que tiene una longitud, anchura y altura de 100 cm x 20 cm x 50 cm. Se introdujo una disolución de litación previa en el baño de litación previa de modo que la disolución de litación previa se cargó al 20% de la altura del baño de litación previa. Se mantuvo el baño de litación previa a una temperatura de 25°C.

20 Se preparó la disolución de litación previa añadiendo LiPF_6 como sal de litio a una concentración de 1 M a un disolvente orgánico en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70 y añadiendo carbonato de fluoroetileno (FEC) como aditivo al 2% en peso con respecto al peso total de la disolución de litación previa.

25 Se repartió el baño de litación previa en una sección de impregnación, una sección de litación previa y una sección de envejecimiento. En la sección de impregnación, la sección de litación previa y la sección de envejecimiento, se instalaron rodillos fijos para el movimiento fácil de la estructura de electrodo negativo.

30 En la sección de litación previa, se disponen secuencialmente cinco rodillos de litación previa sobre un lado de una trayectoria de movimiento de la estructura de electrodo negativo, y se disponen secuencialmente cinco rodillos de litación previa sobre el otro lado de la trayectoria de movimiento.

35 Específicamente, cada uno de los rodillos de litación previa incluye un núcleo fabricado de acero inoxidable (diámetro: 3 pulgadas (7,62 cm)), una capa de metal de litio que tiene un grosor de 150 μm y una capa de separador de polipropileno formada sobre la capa de metal de litio y que tiene un grosor de 15 μm .

Además, se repartieron la sección de impregnación, la sección de litación previa y la sección de envejecimiento en el baño de litación previa en una razón de longitud de 2:1:2.

40 <Litación previa>

Se introdujo la estructura de electrodo negativo en y se movió a través del baño de litación previa a una velocidad de 1 cm/min mientras se desenrollaba a partir del rodillo de electrodo negativo.

45 La estructura de electrodo negativo desenrollada entró en la sección de impregnación y se movió a través de la misma durante 40 minutos, impregnando de ese modo la estructura de electrodo negativo con una disolución de electrolito.

50 La estructura de electrodo negativo, que había pasado a través de la sección de impregnación, entró en la sección de litación previa, y se sometió a litación previa cargando electroquímicamente mientras se comprimía por la pluralidad de rodillos de litación previa en el procedimiento de moverse a través de la sección de litación previa.

55 Se ajustó la presión de compresión del rodillo de litación previa para que fuera de 30 kg/cm cuando la estructura de electrodo negativo entró en la sección de litación previa, y se ajustó la presión de compresión del rodillo de litación previa para que fuera de 200 kg/cm cuando la estructura de electrodo negativo se hizo pasar a través de la sección de litación previa. Se aumentaron de manera proporcional las presiones de compresión de los rodillos de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo a medida que la estructura de electrodo negativo se movió a través de la sección de litación previa.

60 Se realizó la litación previa cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo al 18,5% del SoC de la estructura de electrodo negativo a una densidad de corriente de 4,68 mA/cm² usando un dispositivo de carga y descarga electroquímica (WBCS3000 fabricado por WonATech).

65 El tiempo requerido por la estructura de electrodo negativo para moverse a través de la sección de litación previa fue de 20 minutos.

La estructura de electrodo negativo, que había pasado a través de la sección de litiación previa, entró en la sección de envejecimiento y se movió a través de la misma durante 40 minutos, envejeciendo de ese modo la estructura de electrodo negativo.

5 <Lavado y secado>

Se preparó un baño de lavado fabricado de acero inoxidable y que tenía una longitud, anchura y altura de 20 cm x 20 cm x 50 cm. Se instaló un rodillo fijo entre el baño de litiación previa y el baño de lavado. El baño de lavado contenía carbonato de dimetilo (DMC) como disolvente orgánico de modo que se cargó el DMC hasta el 20% de la altura del baño de lavado.

Se extrajo la estructura de electrodo negativo envejecida del baño de litiación previa a lo largo del rodillo fijo y se introdujo en y se movió a través del baño de lavado.

15 El tiempo requerido por la estructura de electrodo negativo para moverse a través del baño de lavado fue de 20 minutos.

Se preparó una parte de secado fabricada de acero inoxidable y que tenía una longitud, anchura y altura de 20 cm x 20 cm x 50 cm. La temperatura de la parte de secado fue de 25°C, y se cargó la parte de secado con aire. Se instaló un rodillo fijo entre el baño de lavado y la parte de secado. Se instaló un rodillo colector en la parte de secado.

Se movió la estructura de electrodo negativo lavada a través de la parte de secado a lo largo del rodillo fijo, y el tiempo requerido por la estructura de electrodo negativo para moverse a través de la parte de secado fue de 20 minutos.

25 Se enrolló la estructura de electrodo negativo que se había movido a través de la parte de secado sobre el rodillo colector.

30 Ejemplo 2: Fabricación de electrodo negativo

Se fabricó un electrodo negativo del ejemplo 2 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se ajustó la presión de compresión del rodillo de litiación previa para que fuera de 5 kg/cm cuando una estructura de electrodo negativo entró en la sección de litiación previa y se ajustó la presión de compresión del rodillo de litiación previa para que fuera de 200 kg/cm cuando la estructura de electrodo negativo se hizo pasar a través de la sección de litiación previa.

35 Ejemplo 3: Fabricación de electrodo negativo

Se fabricó un electrodo negativo del ejemplo 3 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se ajustó la presión de compresión del rodillo de litiación previa para que fuera de 150 kg/cm cuando una estructura de electrodo negativo entró en la sección de litiación previa y se ajustó la presión de compresión del rodillo de litiación previa para que fuera de 200 kg/cm cuando la estructura de electrodo negativo se hizo pasar a través de la sección de litiación previa.

45 Ejemplo 4: Fabricación de electrodo negativo

Se fabricó un electrodo negativo del ejemplo 4 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se ajustó la presión de compresión del rodillo de litiación previa para que fuera de 30 kg/cm cuando una estructura de electrodo negativo entró en la sección de litiación previa y se ajustó la presión de compresión del rodillo de litiación previa para que fuera de 50 kg/cm cuando la estructura de electrodo negativo se hizo pasar a través de la sección de litiación previa.

50 Ejemplo 5: Fabricación de electrodo negativo

Se fabricó un electrodo negativo del ejemplo 5 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se ajustó la presión de compresión del rodillo de litiación previa para que fuera de 30 kg/cm cuando una estructura de electrodo negativo entró en la sección de litiación previa y se ajustó la presión de compresión del rodillo de litiación previa para que fuera de 1.500 kg/cm cuando la estructura de electrodo negativo se hizo pasar a través de la sección de litiación previa.

60 Ejemplo comparativo 1: Fabricación de electrodo negativo

Se fabricó un electrodo negativo del ejemplo comparativo 1 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se excluyó la capa de separador del rodillo de litiación previa, no se realizó un procedimiento de compresión en la litiación previa y se cargó electroquímicamente una estructura de electrodo negativo mientras se espaciaba 5 mm del rodillo de litiación previa.

Ejemplo comparativo 2: Fabricación de electrodo negativo

Se fabricó un electrodo negativo del ejemplo comparativo 2 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se ajustaron las presiones de compresión de la pluralidad de rodillos de litación previa para que fueran de 30 kg/cm.

Ejemplo comparativo 3: Fabricación de electrodo negativo

Se fabricó un electrodo negativo del ejemplo comparativo 3 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se ajustó la presión de compresión del rodillo de litación previa para que fuera de 200 kg/cm cuando una estructura de electrodo negativo entró en la sección de litación previa, se ajustó la presión de compresión del rodillo de litación previa para que fuera de 30 kg/cm cuando la estructura de electrodo negativo se hizo pasar a través de la sección de litación previa y se redujeron de manera proporcional las presiones de compresión de los rodillos de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo a medida que la estructura de electrodo negativo se movió a través de la sección de litación previa.

Ejemplo comparativo 4: Fabricación de electrodo negativo

Se fabricó un electrodo negativo del ejemplo comparativo 4 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se dispuso sólo un rodillo de litación previa sobre cada uno de ambos lados de una trayectoria de movimiento de una estructura de electrodo negativo en la sección de litación previa y se ajustó la presión de compresión para que fuera de 30 kg/cm.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de la tasa de retención de capacidad

<Fabricación de batería secundaria de litio>

Se cortó cada uno de los electrodos negativos fabricados en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 4 en un tamaño de 3 cm x 4 cm.

Se recubrió un colector de corriente de aluminio con una suspensión de electrodo positivo en la que se mezclaron $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, Super C como material conductor y PVDF como aglutinante a una razón en peso de 97:1,5:1,5, y se laminó y se secó a 130°C para fabricar un electrodo positivo.

Se interpuso un separador de polipropileno entre el electrodo negativo fabricado en cada uno de los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 y 4 y el electrodo positivo anteriormente fabricado, y se inyectó un electrolito para fabricar una batería secundaria de litio. Se preparó el electrolito añadiendo LiPF_6 como sal de litio a una concentración de 1 M a un disolvente orgánico en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70 y añadiendo carbonato de fluoroetileno (FEC) como aditivo al 2% en peso con respecto al peso total de la disolución de litación previa.

<Evaluación de la tasa de retención de capacidad>

Se evaluaron la capacidad de descarga y la tasa de retención de capacidad de cada una de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos usando un dispositivo de carga y descarga electroquímica. La carga se realizó aplicando una corriente a una densidad de corriente de 0,1 de tasa C hasta una tensión de 4,2 V, y la descarga se realizó a la misma densidad de corriente hasta una tensión de 2,5 V.

Se evaluó la tasa de retención de capacidad midiendo las capacidades de descarga de las baterías secundarias de litio según los ejemplos y los ejemplos comparativos en los ciclos 1º y 100º y sustituyendo los valores resultantes en la ecuación 1 a continuación. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

[Ecuación 1]

Tasa de retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga en el ciclo 100º/capacidad de descarga en el ciclo 1º) x 100

[Tabla 1]

	Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos (%)
Ejemplo 1	95
Ejemplo 2	93
Ejemplo 3	92

Ejemplo 4	92
Ejemplo 5	90
Ejemplo comparativo 1	79
Ejemplo comparativo 2	85
Ejemplo comparativo 3	83
Ejemplo comparativo 4	80

5 Haciendo referencia a la tabla 1, puede observarse que los electrodos negativos según los ejemplos, en los que se realizaron compresión y litiación previa a través de la pluralidad de rodillos de litiación previa según la presente invención y se aumentaron las presiones de compresión de los rodillos de litiación previa en la dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo, presentaron un rendimiento significativamente superior en las características de vida útil en comparación con los electrodos negativos según los ejemplos comparativos.

Descripción de los números de referencia

- 10 1: baño de litiación previa
- 1A: sección de impregnación
- 15 1B: sección de litiación previa
- 1C: sección de envejecimiento
- 1D: disolución de litiación previa
- 20 2: baño de lavado
- 2A: disolvente orgánico
- 3: parte de secado
- 25 10: estructura de electrodo negativo
- 20: rodillo de electrodo negativo
- 30 21a, 21b, 22, 23a, 23b y 24: rodillos fijos
- 25: rodillo colector
- 30, 30a, 30b, 30c, 30d, 30e, 30a', 30b', 30c', 30d' y 30e': rodillos de litiación previa
- 35 31: núcleo
- 32: capa de metal de litio
- 40 33: capa de separador

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un electrodo negativo, comprendiendo el método:
 - 5 preparar un rodillo de electrodo negativo sobre el que se enrolla una estructura de electrodo negativo, en el que la estructura de electrodo negativo comprende un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo;
 - 10 preparar un baño de litación previa que comprende una disolución de litación previa, en el que el baño de litación previa se reparte secuencialmente en una sección de impregnación, una sección de litación previa y una sección de envejecimiento;
 - 15 impregnar la estructura de electrodo negativo con la disolución de litación previa mientras se desenrolla la estructura de electrodo negativo a partir del rodillo de electrodo negativo y se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de impregnación;
 - 20 someter a litación previa la estructura de electrodo negativo mientras se saca la estructura de electrodo negativo de la sección de impregnación y se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de litación previa; y
 - 25 envejecer la estructura de electrodo negativo mientras se saca la estructura de electrodo negativo de la sección de litación previa y se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de envejecimiento,
 - en el que la litación previa de la estructura de electrodo negativo comprende:
 - (a) disponer una pluralidad de rodillos de litación previa, en el que cada rodillo es giratorio y comprende un núcleo, una capa de metal de litio formada sobre el núcleo y una capa de separador formada sobre la capa de metal de litio, en la sección de litación previa en la dirección de movimiento de la estructura de electrodo negativo, y
 - 35 (b) someter a litación previa la estructura de electrodo negativo cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo mientras se mueve la estructura de electrodo negativo a través de la sección de litación previa, en el que la capa de material activo de electrodo negativo está en contacto con la pluralidad de rodillos de litación previa, y comprimiendo la estructura de electrodo negativo con la pluralidad de rodillos de litación previa, y
 - 40 en el que las presiones de compresión de los rodillos de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo aumentan a medida que la estructura de electrodo negativo se mueve.
2. Método según la reivindicación 1, en el que las presiones de compresión de los rodillos de litación previa en contacto con la estructura de electrodo negativo aumentan proporcionalmente a medida que la estructura de electrodo negativo se mueve.
3. Método según la reivindicación 1, en el que las presiones de compresión de la pluralidad de rodillos de litación previa están en un intervalo de 5 kg/cm a 1.600 kg/cm.
4. Método según la reivindicación 1, en el que las presiones de compresión de los rodillos de litación previa están en un intervalo de 5 kg/cm a 180 kg/cm cuando la estructura de electrodo negativo entra en la sección de litación previa, y
 - 50 las presiones de compresión de los rodillos de litación previa están en un intervalo de 40 kg/cm a 1.600 kg/cm cuando la estructura de electrodo negativo se hace pasar a través de la sección de litación previa.
 - 55
5. Método según la reivindicación 1, en el que las diferencias entre las presiones de compresión de los rodillos de litación previa cuando la estructura de electrodo negativo entra en la sección de litación previa y las presiones de compresión de los rodillos de litación previa cuando la estructura de electrodo negativo se hace pasar a través de la sección de litación previa están en un intervalo de 15 kg/cm a 1.500 kg/cm.
6. Método según la reivindicación 1, en el que el tiempo para que la estructura de electrodo negativo se mueva a través de la sección de litación previa está en un intervalo de 5 minutos a 120 minutos.
7. Método según la reivindicación 1, en el que el tiempo para que la estructura de electrodo negativo se mueva a través de la sección de envejecimiento es de 0,5 veces a 21 veces el tiempo para que la estructura

de electrodo negativo se mueva a través de la sección de litiación previa.

- 5 8. Método según la reivindicación 1, en el que el tiempo para que la estructura de electrodo negativo se mueva a través de la sección de impregnación es de 1 vez a 10 veces el tiempo para que la estructura de electrodo negativo se mueva a través de la sección de litiación previa.
9. Método según la reivindicación 1, en el que la temperatura del baño de litiación previa está en un intervalo de 10°C a 80°C.
- 10 10. Método según la reivindicación 1, que comprende además lavar la estructura de electrodo negativo envejecida extrayendo la estructura de electrodo negativo envejecida del baño de litiación previa, introducir la estructura de electrodo negativo envejecida en un baño de lavado que comprende un disolvente orgánico y mover la estructura de electrodo negativo envejecida a través del baño de lavado.
- 15 11. Método según la reivindicación 10, en el que el tiempo para que la estructura de electrodo negativo envejecida se mueva a través del baño de lavado es de 0,1 veces a 5 veces el tiempo para que la estructura de electrodo negativo se mueva a través de la sección de litiación previa.
- 20 12. Método según la reivindicación 10, que comprende además secar la estructura de electrodo negativo lavada.
- 25 13. Método según la reivindicación 12, en el que el tiempo para secar la estructura de electrodo negativo lavada es de 0,1 veces a 5 veces el tiempo para que la estructura de electrodo negativo se mueva a través de la sección de litiación previa.
- 30 14. Método según la reivindicación 1, en el que
la capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo, y
el material activo de electrodo negativo comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en un material activo a base de carbono y un material activo a base de silicio.

[FIG. 1]

