

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 063**

51 Int. Cl.:

H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2020** **PCT/KR2020/006053**
87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2020** **WO20231088**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2020** **E 20805419 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024** **EP 3940821**

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

30 Prioridad:

10.05.2019 KR 20190055012

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHAE, OH BYONG y
KIM, YE RI

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 2 991 063 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de producción de electrodo negativo

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

10 Esta solicitud reivindica prioridad a, y el beneficio de, la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0055012, presentada el 10 de mayo de 2019.

Campo técnico

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

Antecedentes de la técnica

20 Recientemente, en respuesta a la rápida difusión de dispositivos electrónicos que usan baterías, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos, está aumentando rápidamente la demanda de baterías secundarias que tengan un tamaño pequeño, un peso ligero y una capacidad relativamente alta. En particular, las baterías secundarias de litio han estado en el foco como una fuente de energía de accionamiento para dispositivos portátiles debido a que tienen un peso ligero y una alta densidad de energía. Por consiguiente, se han realizado continuamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de las baterías secundarias de litio.

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

35 En el caso de un electrodo negativo de este tipo, se forma una película de pasivación tal como una capa de interfase sólido-electrolito (capa de SEI) sobre la superficie del electrodo negativo durante la carga inicial. 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, lo que permite que la estructura de electrodo negativo se use como electrodo negativo. Sin embargo, la reacción de formación de la película de pasivación, que es una reacción irreversible, conduce al consumo de los iones de litio, lo que da como resultado una capacidad de batería reducida, y a medida que se consumen los iones de litio mientras que se repite el ciclo de batería de la batería, se degradan la capacidad y la vida útil por ciclo.

45 Por consiguiente, se ha desarrollado un método de someter a prelitación un electrodo negativo intercalando litio en el electrodo negativo para fomentar 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 vida útil por ciclo.

50 Como un ejemplo del método de prelitación, 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 de este método, es necesario que la estructura de electrodo negativo y el metal de litio estén separados por una distancia predeterminada para impedir un cortocircuito eléctrico y, por consiguiente, surgen problemas porque se aumentan la distancia y la resistencia requeridas para la intercalación de los iones de litio en la estructura de electrodo negativo y la estructura de electrodo negativo no se somete a prelitación de manera uniforme con los iones de litio.

55 Por tanto, existe la necesidad de desarrollar un método de someter a prelitación de manera uniforme un electrodo negativo mientras se logra el propósito de la prelitación.

60 La patente registrada coreana n.º 10-0291067 divulga un método de someter a prelitación un electrodo de carbono y un método de producción de una batería secundaria de litio usando el mismo. El documento de patente CN 207 398 283 U divulga un método de fabricación de un electrodo negativo que comprende las etapas de impregnar una cinta de electrodo negativo, enrollar la cinta de electrodo entre dos secciones de prelitación presurizadas posteriores, y someter a prelitación de manera electroquímica el electrodo negativo.

65 **Documentos de la técnica anterior**

Documentos de patentes

Patente registrada coreana n.º 10-0291067

5 **Divulgación**

Problema técnico

10 La presente invención se refiere a proporcionar un método de producción de un electrodo negativo que sea capaz de impedir la expansión de volumen y la deformación estructural provocadas por la prelitación, mantener la proximidad y el contacto entre los materiales activos de electrodo negativo, impedir un aumento de la resistencia de un electrodo negativo, y lograr una excelente tasa de retención de capacidad al realizar la prelitación mientras se presuriza un electrodo negativo a una presión específica en la prelitación de un electrodo negativo.

15 La presente invención también se refiere a proporcionar un método de producción de un electrodo negativo que sea capaz de mejorar la consistencia de calidad de un producto y la procesabilidad al realizar la prelitación de un electrodo negativo de una manera de rodillo a rodillo.

Solución técnica

20 Un aspecto de la presente invención proporciona un método de producción de un electrodo negativo, que incluye: proporcionar un rodillo de electrodo negativo sobre el que se enrolla una estructura 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; proporcionar un baño de prelitación que contiene una disolución de prelitación, estando el baño de prelitación dividido secuencialmente en una sección de impregnación y una sección de prelitación; impregnar la estructura de electrodo negativo con la disolución de prelitación mientras se desenrolla la estructura de electrodo negativo a partir del rodillo de electrodo negativo y se mueve la misma a través de la sección de impregnación; y someter a prelitación la estructura de electrodo negativo impregnada disponiendo la estructura de electrodo negativo impregnada en la sección de prelitación, en el que la prelitación se realiza mediante un método que incluye las etapas de: (a) disponer la estructura de electrodo negativo impregnada entre dos estructuras de prelitación, incluyendo cada estructura de prelitación una capa separadora dispuesta para estar orientada hacia la capa de material activo de electrodo negativo y una capa de contraelectrodo de litio formada sobre la capa separadora; (b) cargar electroquímicamente la estructura de electrodo negativo impregnada mientras se presuriza la estructura de electrodo negativo impregnada a una presión de 10 kPa a 3.500 kPa con las dos estructuras de prelitación para formar una estructura de electrodo negativo prelitada; y (c) separar las dos estructuras de prelitación a partir de la estructura de electrodo negativo prelitada y mover la estructura de electrodo negativo prelitada fuera de la sección de prelitación.

Efectos ventajosos

40 Un método de producción de un electrodo negativo según la presente invención puede impedir la expansión de volumen y la deformación estructural provocadas por la prelitación, mantener la proximidad y el contacto entre materiales activos de electrodo negativo, impedir un aumento de la resistencia de un electrodo negativo, y lograr una excelente tasa de retención de capacidad al realizar la prelitación mientras se presuriza un electrodo negativo a una presión específica.

45 El método de producción de un electrodo negativo según la presente invención puede mejorar la consistencia de calidad de un producto y la procesabilidad al realizar la prelitación de un electrodo negativo de una manera de rodillo a rodillo.

50

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático para describir un método de producción de un electrodo negativo según la presente invención.

55 La figura 2 es un diagrama esquemático para describir la etapa (a) de un procedimiento de prelitación en el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención.

60 La figura 3 es un diagrama esquemático para describir la etapa (b) de un procedimiento de prelitación en el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención.

La figura 4 es un diagrama esquemático para describir la etapa (c) de un procedimiento de prelitación en el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención.

65 La figura 5 es un diagrama esquemático para describir una estructura de prelitación en el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención.

Modos de la invención

Los términos y palabras usados en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a significados habitualmente usados o significados en diccionarios y deben interpretarse con significados y conceptos que sean compatibles con el alcance tecnológico de la invención basándose en el principio de que los inventores pueden definir apropiadamente los conceptos de términos con el fin de describir la invención de la mejor manera.

La terminología proporcionada en el presente documento se usa simplemente con el propósito de describir realizaciones particulares, y no se pretende que sea limitativa de la presente invención. Se pretende que las formas en singular "un", "uno/a" y "el/la" también incluyan las formas en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Debe entenderse que los términos "que comprende", "que incluye" 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 indicados, 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 invención, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede definirse como un diámetro de partícula correspondiente al 50 % del volumen acumulativo en una curva de distribución de diámetro de partícula. El diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede medirse usando, por ejemplo, un método de difracción láser. El método de difracción láser permite generalmente la medición de un diámetro de partícula que oscila desde un nivel submicrométrico hasta varios milímetros y puede producir un resultado que tiene alta reproducibilidad y alta resolución.

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

<Método de producción de electrodo negativo>

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

El método de producción de un electrodo negativo según la presente invención incluye: proporcionar un rodillo de electrodo negativo sobre el que se enrolla una estructura 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; proporcionar un baño de prelitación que contiene una disolución de prelitación, que se divide secuencialmente en una sección de impregnación y una sección de prelitación; impregnar la estructura de electrodo negativo con la disolución de prelitación mientras se desenrolla la estructura de electrodo negativo a partir del rodillo de electrodo negativo y se mueve la misma a través de la sección de impregnación; y someter a prelitación la estructura de electrodo negativo impregnada disponiendo la estructura de electrodo negativo impregnada en la sección de prelitación, en el que la prelitación se realiza mediante un método que incluye las etapas de: (a) disponer la estructura de electrodo negativo impregnada entre dos estructuras de prelitación que incluyen, cada una, una capa separadora dispuesta para estar orientada hacia la capa de material activo de electrodo negativo y una capa de contraelectrodo de litio formada sobre la capa separadora; (b) someter a prelitación la estructura de electrodo negativo impregnada mediante carga electroquímica mientras se presuriza la estructura de electrodo negativo impregnada a una presión de 10 kPa a 3.500 kPa con las dos estructuras de prelitación; y (c) separar las dos estructuras de prelitación a partir de la estructura de electrodo negativo prelitada y mover la estructura de electrodo negativo prelitada fuera de la sección de prelitación.

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos. A la hora de proporcionar números de referencia a los componentes de los dibujos, debe observarse que, tanto como sea posible, los mismos componentes tienen los mismos números de referencia aunque se muestren en dibujos diferentes. Además, en la descripción de las realizaciones de la presente invención, se omitirá una descripción detallada de funciones y configuraciones conocidas incorporadas en el presente documento para evitar que resulte poco claro el contenido de la presente invención.

La figura 1 es un diagrama esquemático para describir el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención. Las figuras 2 a 4 son diagramas esquemáticos para describir la etapa (a) a la etapa (c) del procedimiento de prelitación en el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención. La figura 5 es un diagrama esquemático para describir la estructura de prelitación en el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 1, el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención

incluye proporcionar 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.

5 Según el método de producción de un electrodo negativo de la presente invención, un procedimiento de prelitación se realiza desenrollando la estructura 10 de electrodo negativo a partir del rodillo 20 de electrodo negativo sobre el que se ha enrollado la estructura 10 de electrodo negativo, introduciendo la misma en un baño 1 de prelitación que se describirá a continuación, y moviendo la misma a través del baño 1 de prelitación. Dicho de otro modo, el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención es un método de producción de un electrodo
10 negativo de una manera de rodillo a rodillo y tiene la ventaja de mejoras en la procesabilidad y la consistencia de calidad de un producto porque la impregnación con electrolito y los procedimientos de prelitación pueden realizarse al mismo tiempo mientras se mueve la estructura de electrodo negativo.

15 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.

20 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 use normalmente en un procedimiento de rodillo a rodillo.

25 El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería y tenga alta conductividad. 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 similar, una aleación de aluminio-cadmio, o similares.

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

30 El colector de corriente de electrodo negativo puede tener irregularidades finas formadas sobre una superficie del mismo para aumentar la adhesión de un material activo de electrodo negativo. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en cualquiera de diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un material poroso, una espuma, un material textil no tejido, y similares.

35 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 la celda.

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

45 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 a la batería secundaria de la presente invención.

50 El material activo a base de silicio puede incluir un compuesto representado por SiO_x ($0 \leq x < 2$). Dado que SiO_2 no reacciona con los iones de litio, no es posible almacenar litio. Por tanto, es preferible que x esté dentro del intervalo descrito anteriormente, y el óxido a base de silicio es más preferiblemente SiO .

55 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 garantizar la estabilidad estructural y reducir las reacciones secundarias con un electrolito durante la carga y 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 a la batería secundaria de la presente invención.

60 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.

65 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 garantizar la estabilidad estructural y reducir las reacciones secundarias con un electrolito durante la carga y 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 tanto las características de capacidad como las características de ciclo. Más específicamente, 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. Es preferible que la razón en peso del material activo a base de carbono y el material activo a base de silicio esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de mejorar tanto las características de capacidad como las características de ciclo.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse a del 60 % en peso al 99 % en peso, y preferiblemente a del 75 % en peso al 95 % en peso con respecto al peso total de la capa de material activo de electrodo negativo 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.

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 la adhesión entre la capa de material activo de electrodo negativo y el colector de corriente de electrodo negativo para mejorar el rendimiento de la batería por consiguiente. El aglutinante puede incluir, 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), poliacrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, poli(ácido acrílico), un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, polímeros en los que se han sustituido los hidrógenos de los mismos por Li, Na, Ca, o similar, y diversos copolímeros de los mismos.

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

El material conductor no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería producida y tenga conductividad. Como material conductor, puede usarse grafito tal como grafito natural, grafito artificial, o similares; negro de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, o similares; una fibra conductora tal como fibras de carbono, fibras de metal, o similares; un tubo conductor tal como nanotubos de carbono o similares; fluorocarbono; un polvo de metal tal como polvo de aluminio y polvo de níquel, o similares; una fibra corta monocristalina conductora que consiste en óxido de zinc, titanato de potasio, o similares; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio o similares; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno o similares.

El material conductor puede incluirse a del 0,5 % en peso al 10 % en peso, y preferiblemente a del 1 % en peso al 5 % en peso con respecto al peso total de la capa de material activo de electrodo negativo en 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 producción de un electrodo negativo según la presente invención incluye proporcionar un baño 1 de prelitación que se divide secuencialmente en una sección 1A de impregnación y una sección 1B de prelitación y contiene una disolución 1D de prelitación.

El baño 1 de prelitación puede proporcionarse como un lugar donde la estructura 10 de electrodo negativo desenrollada a partir del rodillo 20 de electrodo negativo puede impregnarse con un electrolito y someterse a prelitación mientras se mueve a través del baño de prelitación.

El tamaño y la forma del baño 1 de prelitación pueden diseñarse apropiadamente teniendo en cuenta los grados de la impregnación y la prelitación de la estructura 10 de electrodo negativo, la distancia de movimiento de la estructura de electrodo negativo según el procesamiento de rodillo a rodillo, o similares.

El baño de prelitación contiene la disolución 1D de prelitación. El baño 1 de prelitación se llena al menos parcialmente con la disolución 1D de prelitación, y la estructura 10 de electrodo negativo desenrollada a partir del rodillo 20 de electrodo negativo se introduce en la disolución 1D de prelitación y se mueve a través de las secciones

del baño 1 de prelitación.

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

5 El disolvente orgánico no está particularmente limitado siempre que pueda servir como medio a través del cual puedan migrar los iones implicados en una reacción electroquímica. Específicamente, como disolvente orgánico, puede usarse un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona, o similares; un disolvente a base de éter tal como dibutil éter, tetrahidrofurano, o similares; un disolvente a base de cetona tal como ciclohexanona o similares; un disolvente a base de hidrocarburo aromático tal como benceno, fluorobenceno, o similares; un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), o similares; un disolvente a base de alcohol tal como alcohol etílico, alcohol isopropílico, o similares; un nitrilo tal como R-CN (R es un grupo hidrocarbonado C2-C20 con una estructura lineal, ramificada o cíclica y puede incluir un anillo aromático con dobles enlaces o un enlace éter) o similares; una amida tal como dimetilformamida o similares; dioxolano tal como 1,3-dioxolano o similares; o sulfolano. Entre los enumerados anteriormente, se prefiere un disolvente a base de carbonato, y se prefiere más EMC, EC, o similares, en vista de mejorar la estabilidad electroquímica.

20 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 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI y $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, y preferiblemente incluye LiPF_6 .

25 La concentración de la sal de litio puede oscilar desde 0,1 M hasta 3 M, y preferiblemente desde 0,5 M hasta 1,5 M basándose en la disolución de prelitación, y es preferible que la concentración de la sal de litio esté dentro del intervalo descrito anteriormente de modo que la sal de litio pueda disolverse suficientemente de modo que los iones de litio puedan intercalarse sin problemas en el material activo.

30 En vista de estabilizar la superficie del material activo de electrodo negativo para realizar la prelitación sin problemas, la disolución de prelitación puede incluir además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de vinileno (VC), poliestireno (PS), succinonitrilo, éter de bis(propionitrilo)-etilenglicol y bis(fluorosulfonil)imiduro de litio (LiFSI), y preferiblemente incluye además FEC.

35 El aditivo puede incluirse a del 0,1 % en peso al 15 % en peso, y preferiblemente a del 0,5 % en peso al 5 % en peso con respecto al peso total de la disolución de prelitación en la disolución de prelitación en vista de estabilizar la superficie del material activo de electrodo negativo para realizar la prelitación sin problemas.

40 El baño de prelitación se divide secuencialmente en la sección de impregnación y la sección de prelitación. La sección de impregnación y la sección de prelitación no se dividen de manera cerrada en el baño de prelitación, sino que se dividen de manera abstracta según la posición de la estructura de electrodo negativo en el baño de prelitación 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 y la sección 1B de prelitación, o adicionalmente una sección 1C de envejecimiento, se dividen de manera abstracta a través de una línea de puntos en el baño 1 de prelitación.

45 Dado que el baño 1 de prelitación contiene la disolución 1D de prelitación, la disolución 1D de prelitación también está contenida en la sección 1A de impregnación y la sección 1B de prelitación que se dividen en el baño 1 de prelitación.

50 En la sección 1A de impregnación y la sección 1B de prelitación, pueden estar dispuestos uno o más rodillos 21a, 21b fijos de modo que la estructura 10 de electrodo negativo desenrollada a partir del rodillo 20 de electrodo negativo puede moverse sin problemas a través de las secciones individuales. Los rodillos 21a, 21b fijos están dispuestos de manera fija en el baño 1 de prelitación, y la estructura 10 de electrodo negativo desenrollada puede moverse a través de las secciones individuales en el baño 1 de prelitación a lo largo de los rodillos 21a, 21b fijos.

55 El tamaño o la longitud de la sección 1A de impregnación y la sección 1B de prelitación puede diseñarse apropiadamente teniendo en cuenta los grados de la impregnación con electrolito y la prelitación de la estructura 10 de electrodo negativo.

60 La temperatura del baño 1 de prelitación o la disolución 1D de prelitación puede oscilar desde 10 °C hasta 80 °C, preferiblemente desde 20 °C hasta 60 °C, y más preferiblemente desde 25 °C hasta 40 °C. Cuando la temperatura del mismo está dentro del intervalo descrito anteriormente, la prelitación de un electrodo negativo y la difusión de iones de litio hacia la estructura de electrodo negativo pueden avanzar sin problemas.

65 El método de producción de un electrodo negativo según la presente invención incluye impregnar la estructura 10 de electrodo negativo con la disolución 1D de prelitación mientras se desenrolla la estructura 10 de electrodo negativo a partir del rodillo 20 de electrodo negativo y se mueve la misma a través de la sección 1A de impregnación.

La estructura 10 de electrodo negativo desenrollada a partir del rodillo 20 de electrodo negativo se introduce en el baño 1 de prelitación 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, 21b fijos.

A medida que la estructura 10 de electrodo negativo se mueve a través de la sección 1A de impregnación, se logra la impregnación con electrolito mediante la disolución 1D de prelitación contenida en la sección 1A de impregnación. Debido a la impregnación con electrolito, los iones de litio pueden intercalarse con menos problemas en la estructura 10 de electrodo negativo.

El tiempo requerido para que la estructura de electrodo negativo se mueva a través de la sección de impregnación puede ser de 1 vez a 10 veces, y más preferiblemente de 1,5 veces a 5 veces el tiempo requerido para realizar la etapa (b) de un método de prelitación de la estructura de electrodo negativo que se describirá a continuación. Cuando el tiempo está dentro del intervalo de descrito anteriormente, es posible formar una película de pasivación más uniforme en la prelitación que se describirá a continuación y realizar la prelitación.

El método de producción de un electrodo negativo según la presente invención incluye someter a prelitación la estructura 10 de electrodo negativo impregnada disponiendo la estructura de electrodo negativo impregnada en la sección 1B de prelitación. Específicamente, la estructura 10 de electrodo negativo que ha pasado a través de la sección de impregnación entra en la sección 1B de prelitación y luego se dispone o fija en la sección 1B de prelitación.

En el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención, la prelitación se realiza mediante un método que incluye las etapas de: (a) disponer la estructura 10 de electrodo negativo impregnada entre dos estructuras 30a, 30b de prelitación que incluyen capas 31a, 31b separadoras dispuestas para estar orientadas hacia las capas 12a, 12b de material activo de electrodo negativo y las capas 32a, 32b de metal de litio formadas sobre las capas 31a, 31b separadoras; (b) someter a prelitación la estructura 10 de electrodo negativo impregnada mediante carga electroquímica mientras se presuriza la estructura 10 de electrodo negativo impregnada a una presión de 10 kPa a 3.500 kPa con las dos estructuras 30a, 30b de prelitación; y (c) separar las dos estructuras 30a, 30b de prelitación a partir de la estructura 10 de electrodo negativo prelitada y mover la estructura 10 de electrodo negativo prelitada fuera de la sección 1B de prelitación.

A continuación en el presente documento, se describirán las etapas (a) a (c) del procedimiento de prelitación con referencia a las figuras 2 a 5. Específicamente, la figura 2 es un diagrama esquemático para describir la etapa (a) del procedimiento de prelitación, la figura 3 es un diagrama esquemático para describir la etapa (b) del procedimiento de prelitación y la figura 4 es un diagrama esquemático para describir la etapa (c) del procedimiento de prelitación. Las figuras 2 a 4 muestran la sección 1A de impregnación, la sección 1B de prelitación y la sección 1C de envejecimiento en el baño 1 de prelitación y también muestran que la estructura 10 de electrodo negativo está dispuesta en y se mueve a través de las secciones individuales. Además, la figura 5 es un diagrama esquemático para describir la estructura de la estructura de prelitación.

En el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención, dado que la estructura de electrodo negativo impregnada se somete a prelitación mientras se presuriza la estructura de electrodo negativo impregnada a una presión específica entre las estructuras de prelitación, incluso cuando se intercala litio en la estructura de electrodo negativo o el material activo de electrodo negativo a través de la prelitación, es posible mantener la distancia entre materiales activos de electrodo negativo, impedir la expansión de volumen y la deformación estructural de la estructura de electrodo negativo, y mejorar la consistencia de la prelitación. Por consiguiente, puede impedirse que un electrodo negativo producido mediante el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención tenga una resistencia aumentada y lograrse una excelente tasa de retención de capacidad y características de ciclo mejoradas.

Además, se prefiere el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención porque el procedimiento de impregnación con electrolito en la sección de impregnación y el procedimiento de prelitación en la sección de prelitación pueden realizarse de manera continua y, por tanto, pueden mejorarse la procesabilidad en la producción de un producto y la consistencia de calidad de un producto.

Haciendo referencia a las figuras 2 y 5, la prelitación incluye la etapa (a) de disponer la estructura 10 de electrodo negativo impregnada entre dos estructuras 30a, 30b de prelitación que incluyen capas 31a, 31b separadoras dispuestas para estar orientadas hacia las capas 12a, 12b de material activo de electrodo negativo y las capas 32a, 32b de metal de litio formadas sobre las capas 31a, 31b separadoras.

Las estructuras 30a, 30b de prelitación incluyen las capas 31a, 31b separadoras dispuestas para estar orientadas hacia las capas 12a, 12b de material activo de electrodo negativo y las capas 32a, 32b de metal de litio formadas sobre las capas 31a, 31b separadoras. Además, hay dos estructuras 30a, 30b de prelitación.

Las capas 31a, 31b separadoras pueden impedir un cortocircuito eléctrico que puede producirse cuando se ponen en contacto directo la estructura 10 de electrodo negativo y las capas 32a, 32b de metal de litio durante la presurización y la carga electroquímica de la estructura 10 de electrodo negativo y también impedir un problema en el que no se controla la tasa de intercalación de litio en la estructura 10 de electrodo negativo cuando se ponen en contacto directo la estructura 10 de electrodo negativo y las capas 32a, 32b de metal de litio.

Las capas 31a, 31b separadoras presentan preferiblemente una baja resistencia a la migración de iones de litio y tienen una excelente capacidad de impregnación con electrolito. Específicamente, la capa separadora puede incluir: una película polimérica porosa 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 poliolefina; un material textil no tejido poroso que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fibra de poli(tereftalato de etileno) y fibra de vidrio de alto punto de fusión; o una combinación de dos o más de los mismos. En vista de garantizar la estabilidad mecánica y la estabilidad química, la capa separadora incluye preferiblemente una película polimérica porosa y más preferiblemente incluye un polímero de propileno.

Las capas 31a, 31b separadoras pueden tener un grosor de 3 a 50 μm , y preferiblemente de 8 a 20 μm en vista de la intercalación/difusión de litio sin problemas en la estructura de electrodo negativo y una prelitiación uniforme.

Las capas 32a, 32b de metal de litio pueden funcionar como fuente de litio que transfiere iones de litio a la estructura de electrodo negativo durante la prelitiación mediante carga electroquímica.

El grosor de las capas 32a, 32b de metal de litio puede diseñarse apropiadamente teniendo en cuenta el grado de prelitiación del material activo de electrodo negativo y, específicamente, puede oscilar desde 10 μm hasta 500 μm , y preferiblemente desde 40 μm hasta 200 μm .

La estructura 10 de electrodo negativo impregnada está dispuesta entre las dos estructuras 30a, 30b de prelitiación, y específicamente puede estar dispuesta de modo que las capas 31a, 31b separadoras de las dos estructuras 30a, 30b de prelitiación estén orientadas hacia las capas 12a, 12b de material activo de electrodo negativo en la estructura 10 de electrodo negativo.

Las estructuras 30a, 30b de prelitiación pueden incluir además placas 33a, 33b de soporte formadas sobre las capas 32a, 32b de metal de litio. Las placas 33a, 33b de soporte pueden formarse sobre una superficie de las capas 32a, 32b de metal de litio que es opuesta a la superficie sobre la que se forman las capas 31a, 31b separadoras y funcionar para fijar de manera uniforme las capas 32a, 32b de metal de litio.

Las placas 33a, 33b de soporte pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, cobre y acero inoxidable, y preferiblemente incluyen acero inoxidable en vista de la baja reactividad y la alta estabilidad a alta tensión y baja tensión y la viabilidad económica.

Las estructuras 30a, 30b de prelitiación pueden incluir además placas 34a, 34b aislantes formadas sobre las placas 33a, 33b de soporte. Las placas 34a, 34b aislantes pueden funcionar para permitir que la corriente se concentre en la prelitiación en lugar de consumirse fuera de la estructura de prelitiación durante la carga electroquímica.

Las placas 34a, 34b aislantes pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polieterecetona (PEEK), polipropileno (PP), polietileno (PE) y Teflon, y preferiblemente incluyen Teflon en vista de la durabilidad frente a una disolución de electrolito y la estabilidad electroquímica.

Pueden instalarse uno o más soportes 35a, 35b, 35c, 35d que conectan las dos estructuras 30a, 30b de prelitiación entre las dos estructuras 30a, 30b de prelitiación. Los soportes 35a, 35b, 35c, 35d pueden fijar las dos estructuras 30a, 30b de prelitiación y permitir que la estructura 10 de electrodo negativo se presurice de manera más estable. Específicamente, las estructuras 30a, 30b de prelitiación pueden moverse en una dirección vertical de la estructura 10 de electrodo negativo entre los soportes 35a, 35b, 35c, 35d.

Los soportes 35a, 35b, 35c, 35d pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, cobre y acero inoxidable, y preferiblemente incluyen acero inoxidable en vista de la baja reactividad y la alta estabilidad a alta tensión y baja tensión y la viabilidad económica.

Haciendo referencia a la figura 3, la prelitiación incluye la etapa (b) de someter a prelitiación la estructura 10 de electrodo negativo impregnada mediante carga electroquímica mientras se presuriza la estructura 10 de electrodo negativo impregnada a una presión de 10 kPa a 3.500 kPa con las dos estructuras 30a, 30b de prelitiación.

La estructura 10 de electrodo negativo impregnada se presuriza a una presión de 10 kPa a 3.500 kPa. Cuando la estructura 10 de electrodo negativo se presuriza a una presión de menos de 10 kPa, es posible que la expansión de volumen de un electrodo negativo no se suprima debido a una presión insuficiente aplicada durante la presurización, y que los materiales activos de electrodo negativo no se pongan en contacto sin problemas. Por otro lado, cuando la

estructura 10 de electrodo negativo se presuriza a una presión de más de 3.500 kPa, la estructura 10 de electrodo negativo puede dañarse debido a una presión excesivamente alta, y el material activo de electrodo negativo puede colapsar estructuralmente y dañarse, deteriorándose de ese modo las características de vida útil de una celda.

La estructura 10 de electrodo negativo impregnada puede presurizarse a una presión de 300 kPa a 2.000 kPa, y más preferiblemente de 1.300 kPa a 1.850 kPa. Cuando la presurización se realiza a una presión dentro del intervalo descrito anteriormente, puede impedirse que el material activo de electrodo negativo se dañe y colapse estructuralmente, y también puede impedirse la expansión de volumen provocada por la prelitiación. Además, puede mejorarse el contacto entre los materiales activos de electrodo negativo, impidiendo de ese modo un aumento de la resistencia.

La presurización puede usarse presión hidráulica o presión de aire.

La estructura 10 de electrodo negativo impregnada se somete a prelitiación mediante carga electroquímica durante la presurización descrita anteriormente con las estructuras 30a, 30b de prelitiación. Las capas 12a, 12b de material activo de electrodo negativo impregnadas pueden someterse a prelitiación para formar capas 12a', 12b' de material activo de electrodo negativo prelitiadas.

La carga electroquímica puede realizarse mediante una reacción de oxidación-reducción de la estructura 10 de electrodo negativo presurizada usando un dispositivo electroquímico de carga/descarga. Las capas 32a, 32b de metal de litio en las estructuras 30a, 30b de prelitiación pueden funcionar como contraelectrodo para la estructura 10 de electrodo negativo.

La prelitiación 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. Cuando la carga electroquímica se realiza a una densidad de corriente dentro del intervalo descrito anteriormente, el material activo de electrodo negativo puede someterse a prelitiación de manera estable y uniforme.

La prelitiación puede realizarse mediante carga electroquímica a del 5 al 50 %, preferiblemente a del 15 al 35 % del estado de carga (SoC) de la estructura de electrodo negativo. Es preferible que la prelitiación se realice mediante carga electroquímica hasta el intervalo descrito anteriormente de modo que pueda formarse de manera uniforme y estable una película de pasivación sobre la superficie de la estructura de electrodo negativo y, por tanto, pueda mejorarse la capacidad reversible de una batería, lo que da como resultado una mejora de las características de ciclo de la batería.

Haciendo referencia a la figura 4, la prelitiación incluye la etapa (c) de separar las dos estructuras 30a, 30b de prelitiación a partir de la estructura 10 de electrodo negativo prelitiada y mover la estructura 10 de electrodo negativo prelitiada fuera de la sección 1B de prelitiación.

A medida que las dos estructuras 30a, 30b de prelitiación se separan a partir de la estructura 10 de electrodo negativo prelitiada, y la estructura 10 de electrodo negativo prelitiada se mueve fuera de la sección 1B de prelitiación, la estructura 10 de electrodo negativo impregnada posterior se dispone en la sección de prelitiación y se somete a prelitiación mediante las etapas (a) a (c). Por consiguiente, son posibles la prelitiación continua de la estructura de electrodo negativo y la producción de un electrodo negativo.

La etapa (b) del método de prelitiación puede realizarse durante de 5 minutos a 120 minutos, preferiblemente durante de 10 minutos a 90 minutos, y más preferiblemente durante de 15 minutos a 40 minutos. Cuando el tiempo requerido para realizar la etapa (b) están dentro del intervalo descrito anteriormente, el material activo de electrodo negativo puede someterse a prelitiación de manera más uniforme, puede mejorarse la productividad de un electrodo negativo, y puede impedirse un aumento de los subproductos en un electrodo negativo debido a una prelitiación excesiva.

Haciendo referencia a la figura 1, el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención puede incluir además lavar la estructura 10 de electrodo negativo prelitiada sacando la estructura 10 de electrodo negativo prelitiada fuera del baño 1 de prelitiación, introduciendo la estructura en un baño 2 de lavado que contiene un disolvente 2A orgánico, y moviendo la misma a través del baño 2 de lavado.

Dado que el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención incluye además el procedimiento de lavado después de la prelitiación de la estructura 10 de electrodo negativo, pueden eliminarse las impurezas que permanecen en la estructura 10 de electrodo negativo.

El procedimiento de lavado puede realizarse sacando la estructura 10 de electrodo negativo prelitiada fuera del baño 1 de prelitiación e introduciendo la misma en el baño 2 de lavado dispuesto por separado.

El procedimiento de lavado puede realizarse descargando la estructura 10 de electrodo negativo prelitiada a partir del baño 1 de prelitiación e introduciendo la misma en el baño 2 de lavado a través de un rodillo 22 fijo dispuesto

entre el baño 1 de prelitación y el baño 2 de lavado, y la estructura 10 de electrodo negativo prelitada puede lavarse mientras se mueve a través del baño 2 de lavado. El movimiento de la estructura 10 de electrodo negativo a través del baño 2 de lavado puede avanzar mediante rodillos 23a, 23b fijos dispuestos por separado.

5 El baño 2 de lavado contiene el disolvente 2A orgánico, específicamente, el disolvente 2A orgánico que no contiene ninguna sal de litio. La estructura 10 de electrodo negativo prelitada se lava mientras se mueve en la disolución que no contiene ninguna sal de litio. Como disolvente 2A orgánico, puede usarse el disolvente orgánico enumerado en la descripción de la disolución de prelitación.

10 El tiempo requerido para que la estructura 10 de electrodo negativo prelitada se mueva a través del baño 2 de lavado es de 0,1 veces a 5 veces, más preferiblemente de 0,5 veces a 2 veces el tiempo requerido para realizar la etapa (b) del método de prelitación de la estructura de electrodo negativo. Cuando el tiempo está dentro del intervalo descrito anteriormente, pueden eliminarse sin problemas las impurezas que permanecen en la estructura de electrodo negativo.

15 Haciendo referencia a la figura 1, el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención puede incluir además secar la estructura 10 de electrodo negativo lavada.

20 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, prelitación, envejecimiento y/o lavado.

25 Específicamente, el procedimiento de secado puede realizarse sacando la estructura 10 de electrodo negativo lavada fuera del baño 2 de lavado, introduciendo la misma en una parte 3 de secado dispuesta por separado, y moviendo la misma a través de la parte 3 de secado. Puede disponerse un rodillo 24 fijo 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.

30 El procedimiento de secado puede realizarse a de 10 °C a 80 °C, preferiblemente a de 20 °C a 60 °C, y más preferiblemente a de 25 °C a 40 °C. Es preferible que el procedimiento de secado se realice a una temperatura dentro del intervalo descrito anteriormente de modo que pueda impedirse que la estructura de electrodo negativo se oxide y se mantenga en el estado prelitado.

35 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 para realizar la etapa (b) del método de prelitación de la estructura de electrodo negativo. Es preferible que el tiempo esté dentro del intervalo descrito anteriormente de modo que pueda eliminarse sin problemas el disolvente orgánico que permanece en la estructura de electrodo negativo, y pueda impedirse el daño a la estructura de electrodo negativo que puede estar provocado por el disolvente orgánico que permanece en la estructura de electrodo negativo durante un tiempo prolongado.

En la parte 3 de secado, puede instalarse un rodillo 25 de recogida, 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 de recogida.

45 Haciendo referencia a la figura 1, según el método de producción de un electrodo negativo de la presente invención, el baño de prelitación se divide secuencialmente en la sección 1A de impregnación, la sección 1B de prelitación y la sección 1C de envejecimiento, y el método puede incluir además envejecer la estructura de electrodo negativo que ha pasado a través de la sección de prelitación transportando la estructura de electrodo negativo a la sección 1C de envejecimiento.

50 Es decir, el baño de prelitación puede dividirse de modo que incluya la sección 1C de envejecimiento, así como la sección 1A de impregnación y la sección 1B de prelitación.

55 A medida que la estructura 10 de electrodo negativo prelitada se mueve a través de la sección 1C de envejecimiento que contiene la disolución 1D de prelitación, los iones de litio intercalados mediante prelitación pueden difundir de manera más uniforme sobre la superficie y en el interior del material activo de electrodo negativo, y puede eliminarse suficientemente la capacidad irreversible del material activo de electrodo negativo.

60 El baño 1 de prelitación se divide de modo que la sección 1C de envejecimiento no esté completamente aislada de la sección 1A de impregnación y la sección 1B de prelitación y pueda dividirse de manera abstracta según la posición de la estructura de electrodo negativo en el baño 1 de prelitación y el procedimiento realizado en la posición de la estructura de electrodo negativo.

65 Dado que el baño 1 de prelitación contiene la disolución 1D de prelitación, la disolución 1D de prelitación también está contenida en la sección 1C de envejecimiento que se divide en el baño 1 de prelitación. La descripción de la composición de la disolución de prelitación se ha descrito anteriormente.

En la sección 1C de envejecimiento, pueden disponerse uno o más rodillos fijos de modo que pueda moverse sin problemas la estructura de electrodo negativo desenrollada a partir del rodillo 20 de electrodo negativo.

El tiempo requerido para que la estructura de electrodo negativo se mueva a través de la sección de envejecimiento puede ser de 0,5 veces a 21 veces, y preferiblemente de 1,8 veces a 10 veces el tiempo requerido para realizar la etapa (b) del método de prelitación de la estructura de electrodo negativo. Es preferible que el tiempo esté dentro del intervalo descrito anteriormente de modo que los iones de litio puedan difundir de manera más uniforme al interior del material activo de electrodo negativo, y puedan impedirse el desprendimiento de la capa de material activo de electrodo negativo a partir del colector de corriente debido a un envejecimiento excesivo o un aumento de la resistencia debido a un aumento del grosor de un recubrimiento de superficie de un electrodo negativo.

Cuando el método de producción de un electrodo negativo según la presente invención incluye además el procedimiento de envejecimiento, el procedimiento de lavado puede realizarse sacando la estructura 10 de electrodo negativo envejecida fuera del baño 1 de prelitación, introduciendo la estructura 10 de electrodo negativo envejecida en el baño 2 de lavado, y moviendo la misma a través del baño de lavado.

Las descripciones del procedimiento de lavado tales como el baño 2 de lavado, el tiempo de lavado, y similares, se han descrito anteriormente.

El método de producción de un electrodo negativo según la presente invención puede incluir además producir un electrodo negativo desenrollando la estructura 10 de electrodo negativo a partir del rodillo 25 de recogida y cortando la misma.

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

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

Además, según el método de producción descrito anteriormente, dado que los procedimientos de impregnación con electrolito, prelitación, envejecimiento, lavado y/o secado de la estructura de electrodo negativo pueden realizarse al mismo tiempo de una manera de rodillo a rodillo, puede mejorarse la procesabilidad en la producción del electrodo negativo, y también puede mejorarse la consistencia de calidad a un nivel superior.

La batería secundaria puede incluir el electrodo negativo producido mediante el método descrito anteriormente, un electrodo positivo dispuesto para estar orientado hacia el electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y un electrolito. Los detalles del electrodo negativo se han 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 el campo de dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales, y similares, y vehículos eléctricos tales como vehículos híbridos eléctricos (HEV).

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

El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de uno o más dispositivos de tamaño mediano a grande seleccionados de una herramienta eléctrica; vehículos eléctricos (EV), vehículos híbridos eléctricos y vehículos híbridos eléctricos enchufables (PHEV); y un sistema para almacenar energía eléctrica.

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención con referencia a los ejemplos de modo que los expertos en la técnica puedan llevar a cabo fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede realizarse de diversas formas diferentes y, por tanto, no se limita a los ejemplos descritos en el presente documento.

Ejemplos

Ejemplo 1: Producción de electrodo negativo

<Fabricación de la 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.

5 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, preparando de ese modo una suspensión de electrodo negativo.

10 Se aplicó la suspensión de electrodo negativo sobre ambas superficies de un colector de corriente de cobre (grosor: 8 μm), y se laminó 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, fabricando de ese modo una estructura de electrodo negativo.

15 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.

<Fabricación del baño de prelitiación>

20 Se proporcionó un baño de prelitiación fabricado de acero inoxidable y que tenía una anchura, una longitud y una altura de 100 cm x 20 cm x 50 cm. Se añadió una disolución de prelitiación al baño de prelitiación de modo que el baño de prelitiación se llenó hasta el 20 % de la altura con la disolución de prelitiación. Se mantuvo el baño de prelitiación a una temperatura de 25 °C.

25 Se preparó la disolución de prelitiación mediante la adición de 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 etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70 y la adición de carbonato de fluoroetileno (FEC) como aditivo al 2 % en peso con respecto al peso total de la disolución de prelitiación.

30 Se dividió el baño de prelitiación en una sección de impregnación, una sección de prelitiación y una sección de envejecimiento. En la sección de impregnación, la sección de prelitiación y la sección de envejecimiento, se instalaron rodillos fijos para el movimiento de la estructura de electrodo negativo sin problemas.

35 En la sección de prelitiación, se instalaron dos estructuras de prelitiación para tener la trayectoria de movimiento de la estructura de electrodo negativo entre las mismas.

40 Específicamente, la estructura de prelitiación incluía una capa separadora de polipropileno (grosor: 10 μm), una capa de metal de litio (grosor: 150 μm) formada sobre la capa separadora, una placa de soporte de acero inoxidable (grosor: 5 mm) formada sobre la capa de metal de litio, y una placa aislante de Teflon (grosor: 5 mm) formada sobre la placa de soporte. Además, se conectaron las dos estructuras de prelitiación entre sí mediante un soporte cilíndrico fabricado de acero inoxidable. Se dispusieron las estructuras de prelitiación de modo que las capas separadoras estuvieran orientadas hacia las capas de material activo de electrodo negativo de la estructura de electrodo negativo.

45 Además, se dividieron la sección de impregnación, la sección de prelitiación y la sección de envejecimiento en el baño de prelitiación en una razón de longitud de 2:1:2.

<Prelitiación>

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

(a) 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.

55 (b) La estructura de electrodo negativo que ha pasado a través de la sección de impregnación entró en la sección de prelitiación, se detuvo en la sección de prelitiación, y se dispuso/fijó entre las dos estructuras de prelitiación.

60 Se sometió a prelitiación la estructura de electrodo negativo mediante carga electroquímica mientras se presurizaba la estructura de electrodo negativo a una presión de 1.000 kPa con las dos estructuras de prelitiación. Se realizó la presurización aplicando presión hidráulica a la estructura de electrodo negativo usando un controlador de presión hidráulica mientras se subía la estructura de prelitiación inferior para ponerse en contacto estrecho con la estructura de electrodo negativo y se bajaba la estructura de prelitiación superior.

65 Se realizó la prelitiación cargando electroquímicamente la estructura de electrodo negativo hasta un SoC del 18,5 %

de la estructura de electrodo negativo a una densidad de corriente de 4,68 mA/cm² usando un dispositivo electroquímico de carga/descarga (WBCS3000 fabricado por WonATech).

- 5 (c) Se separaron las dos estructuras de prelitación a partir de la estructura de electrodo negativo prelitada, y se movió la estructura de electrodo negativo prelitada fuera de la sección de prelitación.

El tiempo requerido para realizar la etapa (b) fue de 20 minutos.

- 10 La estructura de electrodo negativo que ha pasado a través de la sección de prelitación 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.

<Lavado y secado>

- 15 Se proporcionó un baño de lavado fabricado de acero inoxidable y que tenía una anchura, una longitud y una altura de 20 cm x 20 cm x 50 cm. Se instaló un rodillo fijo entre el baño de prelitación y el baño de lavado. El baño de lavado contenía carbonato de dimetilo (DMC) como disolvente orgánico de modo que el baño de lavado se llenó hasta el 20 % de la altura con DMC.

- 20 Se sacó la estructura de electrodo negativo envejecida fuera del baño de prelitación a lo largo del rodillo fijo y se introdujo en y se movió a través del baño de lavado.

- 25 El tiempo requerido para que la estructura de electrodo negativo se moviera a través del baño de lavado fue de 20 minutos.

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

- 30 Se introdujo la estructura de electrodo negativo lavada en la parte de secado a lo largo del rodillo fijo, y el tiempo requerido para que la estructura de electrodo negativo se moviera a través de la parte de secado fue de 20 minutos.

- 35 Se enrolló sobre el rodillo de recogida la estructura de electrodo negativo que se había movido a través de la parte de secado.

Ejemplo 2: Producción de electrodo negativo

- 40 Se produjo un electrodo negativo del ejemplo 2 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se aplicó una presión de 500 kPa en la presurización.

Ejemplo 3: Producción de electrodo negativo

- 45 Se produjo un electrodo negativo del ejemplo 3 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se aplicó una presión de 1.800 kPa en la presurización.

Ejemplo 4: Producción de electrodo negativo

- 50 Se produjo un electrodo negativo del ejemplo 4 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se aplicó una presión de 25 kPa en la presurización.

Ejemplo 5: Producción de electrodo negativo

- 55 Se produjo un electrodo negativo del ejemplo 5 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se aplicó una presión de 2.500 kPa en la presurización.

Ejemplo 6: Producción de electrodo negativo

- 60 Se produjo un electrodo negativo del ejemplo 6 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque una capa separadora tenía un grosor de 5 µm.

Ejemplo 7: Producción de electrodo negativo

- 65 Se produjo un electrodo negativo del ejemplo 7 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque una capa separadora tenía un grosor de 30 µm.

Ejemplo comparativo 1: Producción de electrodo negativo

Se produjo un electrodo negativo del ejemplo comparativo 1 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se excluyó una capa separadora en una estructura de prelitación, no se realizó la presurización en la prelitación, y se cargó electroquímicamente una estructura de electrodo negativo mientras estaba separada 3 mm de una estructura de prelitación.

Ejemplo comparativo 2: Producción de electrodo negativo

Se produjo un electrodo negativo del ejemplo comparativo 2 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se excluyó una capa separadora en una estructura de prelitación, no se realizó la presurización en la prelitación, y se cargó electroquímicamente una estructura de electrodo negativo mientras estaba separada 5 mm de una estructura de prelitación.

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

<Producción de batería secundaria de litio>

Se cortaron los electrodos negativos producidos en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 y 2 en un tamaño de 3 cm x 4 cm.

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 poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante en una razón en peso de 97:1,5:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo, se aplicó la suspensión de electrodo positivo sobre un colector de corriente de aluminio, y se laminó con rodillo el colector de corriente de aluminio resultante y se secó a 130 °C, produciendo de ese modo un electrodo positivo.

Se interpuso un separador de polipropileno entre el electrodo negativo según cada uno de los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 y 2 y el electrodo positivo producido anteriormente, y se inyectó un electrolito, produciendo de ese modo una batería secundaria de litio. Se preparó el electrolito mediante la adición de LiPF_6 como sal de litio a una concentración de 1 M a un disolvente orgánico en el que se mezclaron EC y EMC en una razón en volumen de 30:70 y la adición de FEC como aditivo al 2 % en peso con respecto al peso total de la disolución de prelitación.

<Evaluación de la tasa de retención de capacidad>

Se evaluaron la capacidad de descarga y la tasa de retención de capacidad de las baterías secundarias de litio según los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 y 2 usando un dispositivo electroquímico de carga/descarga. En este caso, se cargaron las baterías secundarias de litio mientras se aplicaba corriente a una densidad de corriente de 0,1 C de tasa hasta 4,2 V y se descargaron a la misma densidad de corriente hasta 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 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 y 2 en los ciclos 1 y 100 y sustituyendo los valores resultantes en la siguiente ecuación 1, y los resultados de la misma se muestran en la tabla 1 a continuación.

[Ecuación 1]

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

[Tabla 1]

	Tasa de retención de capacidad (%) en el ciclo 100
Ejemplo 1	94
Ejemplo 2	94
Ejemplo 3	95
Ejemplo 4	91
Ejemplo 5	92
Ejemplo 6	90
Ejemplo 7	89
Ejemplo comparativo 1	82

Ejemplo comparativo 2	79
-----------------------	----

Haciendo referencia a la tabla 1, puede observarse que los electrodos negativos de los ejemplos 1 a 7 de la presente invención, que se habían presurizado con la estructura de prelitación y sometido a prelitación, presentaron características de vida útil significativamente excelentes en comparación con los electrodos negativos de los ejemplos comparativos 1 y 2.

Lista de números de referencia

1: baño de prelitación

1A: sección de impregnación

1B: sección de prelitación

1C: sección de envejecimiento

1D: disolución de prelitación

2: baño de lavado

2A: disolvente orgánico

3: parte de secado

10: estructura de electrodo negativo

11: colector de corriente de electrodo negativo

12: capa de material activo de electrodo negativo antes de la prelitación

12': capa de material activo de electrodo negativo después de la prelitación

20: rodillo de electrodo negativo

21a, 21b, 22, 23a, 23b, 24: rodillo fijo

25: rodillo de recogida

30a, 30b: estructura de prelitación

31a, 31b: capa separadora

32a, 32b: capa de metal de litio

33a, 33b: placa de soporte

34a, 34b: placa aislante

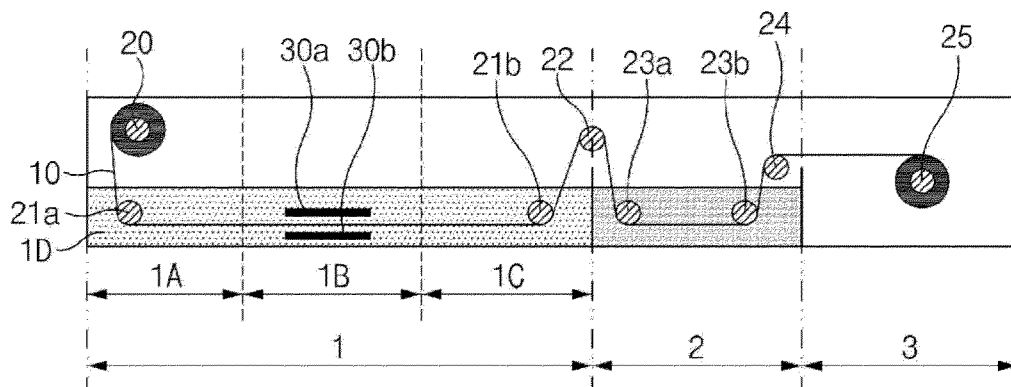
35a, 35b, 35c, 35d: soporte

REIVINDICACIONES

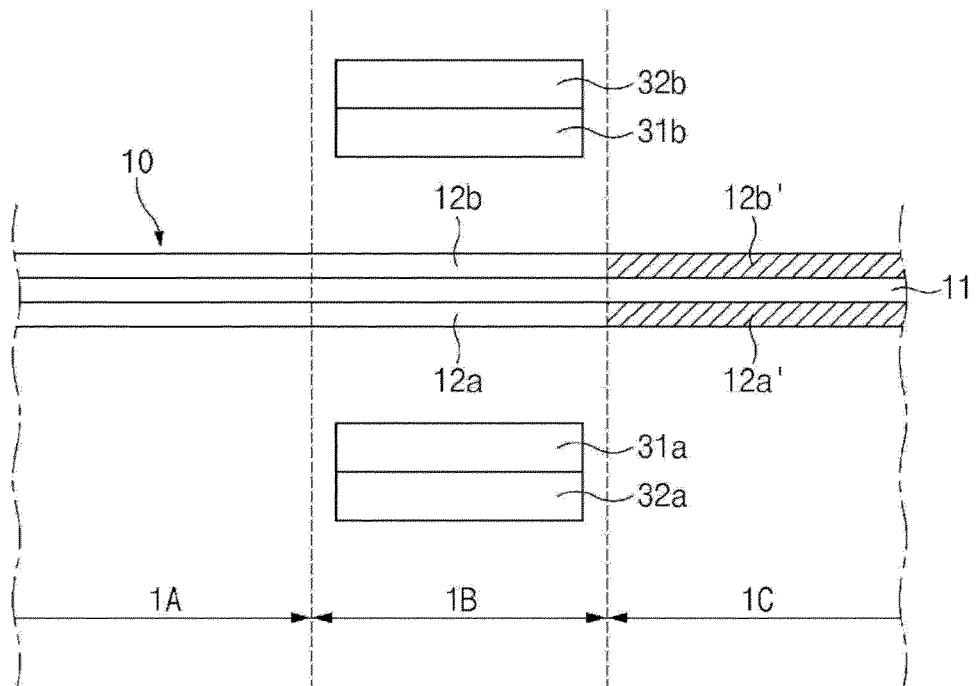
1. Método de producción de un electrodo negativo, que comprende:
 - proporcionar un rodillo de electrodo negativo sobre el que se enrolla una estructura de electrodo negativo que incluye un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo;
 - proporcionar un baño de prelitación que contiene una disolución de prelitación, estando el baño de prelitación dividido secuencialmente en una sección de impregnación y una sección de prelitación;
 - impregnar la estructura de electrodo negativo con la disolución de prelitación 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; y
 - someter a prelitación la estructura de electrodo negativo impregnada disponiendo la estructura de electrodo negativo impregnada en la sección de prelitación,
 - en el que la prelitación se realiza mediante un método que incluye las etapas de:
 - (a) disponer la estructura de electrodo negativo impregnada entre dos estructuras de prelitación, incluyendo cada estructura de prelitación una capa separadora dispuesta para estar orientada hacia la capa de material activo de electrodo negativo y una capa de contraelectrodo de litio formada sobre la capa separadora;
 - (b) cargar electroquímicamente la estructura de electrodo negativo impregnada mientras se presuriza la estructura de electrodo negativo impregnada a una presión de 10 kPa a 3.500 kPa con las dos estructuras de prelitación para formar una estructura de electrodo negativo prelitada; y
 - (c) separar las dos estructuras de prelitación a partir de la estructura de electrodo negativo prelitada y mover la estructura de electrodo negativo prelitada fuera de la sección de prelitación.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa (b) del método de prelitación se realiza durante de 5 minutos a 120 minutos.
3. Método según la reivindicación 1, en el que el tiempo requerido 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 requerido para realizar la etapa (b) del método de prelitación de la estructura de electrodo negativo.
4. Método según la reivindicación 1, en el que el baño de prelitación se divide secuencialmente en la sección de impregnación, la sección de prelitación, y una sección de envejecimiento, y
 - en el que el método comprende además envejecer la estructura de electrodo negativo que ha pasado a través de la sección de prelitación transportando la estructura de electrodo negativo a la sección de envejecimiento.
5. Método según la reivindicación 4, en el que el tiempo requerido 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 requerido para realizar la etapa (b) del método de prelitación de la estructura de electrodo negativo.
6. Método según la reivindicación 1, que comprende además lavar la estructura de electrodo negativo prelitada sacando la estructura de electrodo negativo prelitada fuera del baño de prelitación, introduciendo la estructura de electrodo negativo prelitada en un baño de lavado que contiene un disolvente orgánico, y moviendo la estructura de electrodo negativo prelitada a través del baño de lavado.
7. Método según la reivindicación 6, en el que el tiempo requerido para que la estructura de electrodo negativo prelitada se mueva a través del baño de lavado es de 0,1 veces a 5 veces el tiempo requerido para realizar la etapa (b) del método de prelitación de la estructura de electrodo negativo.
8. Método según la reivindicación 6, que comprende además secar la estructura de electrodo negativo lavada.
9. Método según la reivindicación 8, en el que el tiempo requerido para secar la estructura de electrodo negativo lavada es de 0,1 veces a 5 veces el tiempo requerido para realizar la etapa (b) del método de prelitación de la estructura de electrodo negativo.
10. Método según la reivindicación 1, en el que la temperatura del baño de prelitación oscila desde 10 °C hasta

80 °C.

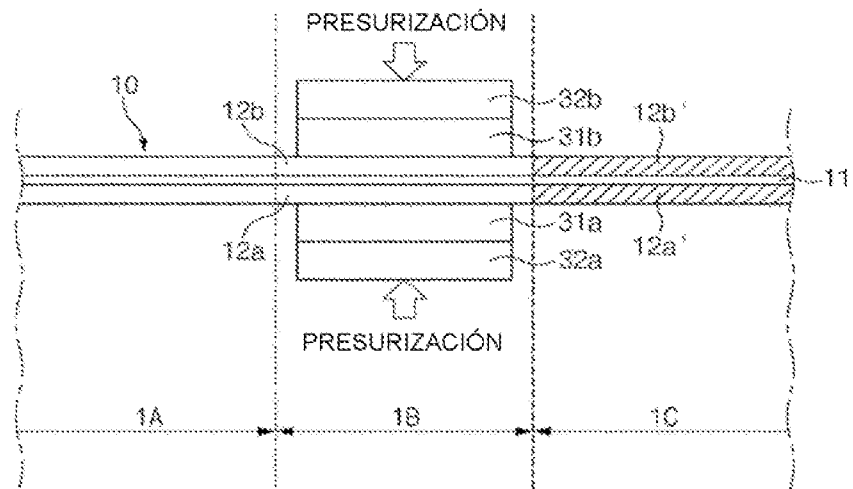
[FIG. 1]



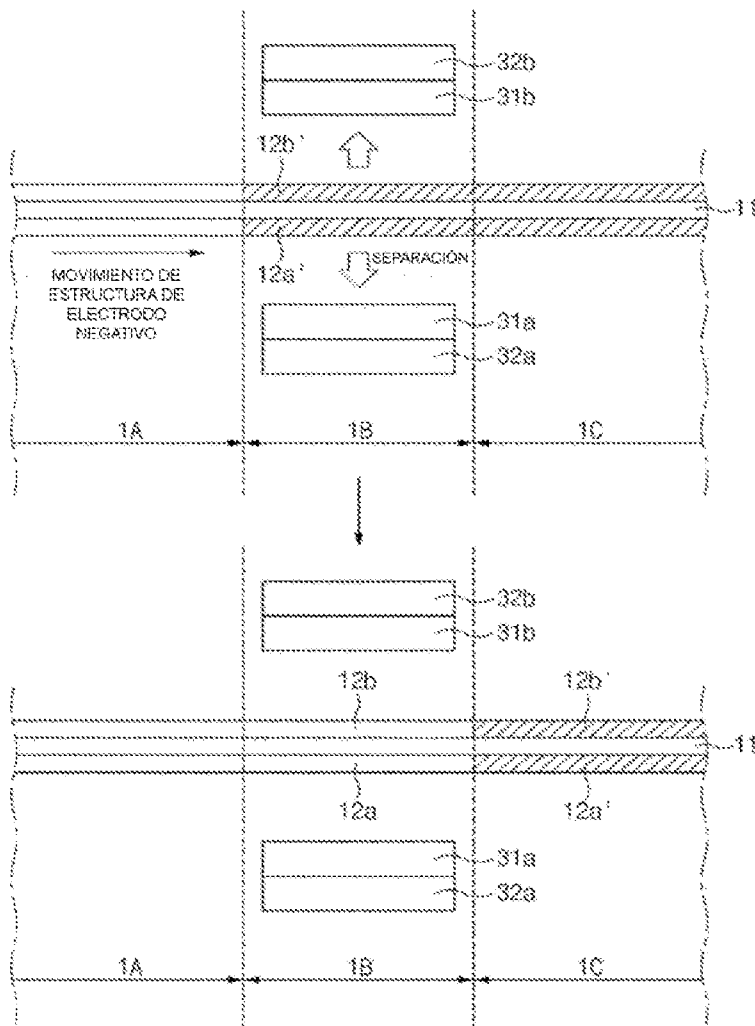
[FIG. 2]



[FIG. 3]



[FIG. 4]



[FIG. 5]

