

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 999**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/66** (2006.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 4/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2015 PCT/KR2015/002725**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015 WO15142100**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2015 E 15764123 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3121884**

54 Título: **Lámina de cobre electrolítico, y colector, electrodo negativo y batería de litio que incluyen la misma**

30 Prioridad:

**20.03.2014 KR 20140032932**

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

**17.07.2019**

73 Titular/es:

**ILJIN MATERIALS CO., LTD. (100.0%)  
Palbong-dong, 63-25 Seogam-ro 3-gil  
Iksan-si, Jeollabuk-do 570-998, KR**

72 Inventor/es:

**SONG, KI DEOK;  
LEE, SUN HYOUNG;  
JO, TAE JIN y  
PARK, SEUL KI**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 719 999 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

Lámina de cobre electrolítico, y colector, electrodo negativo y batería de litio que incluyen la misma.

### Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una lámina de cobre electrolítico, un colector de corriente formado con la lámina de cobre electrolítico, y un electrodo negativo y una batería de litio que incluyen el colector de corriente.

### Técnica anterior

- 10 Por lo general, se usa una lámina de cobre como colector de corriente de una batería de litio de tamaño medio y grande para un Vehículo Eléctrico Híbrido (HEV). Como lámina de cobre, se usa principalmente una lámina de cobre enrollada mediante un proceso de laminación, pero el coste de fabricación del cobre laminado es alto y resulta difícil de fabricar una lámina de cobre que tenga una anchura amplia.

Además, la lámina de cobre enrollada utiliza aceite lubricante durante el proceso de laminación, de modo que la adhesión con un material activo puede degradarse por la contaminación del aceite lubricante, de modo que se puede degradar un ciclo de carga y descarga característico de la batería.

- 15 Una batería de litio soporta un cambio de volumen durante la carga y la descarga, y lo acompaña un fenómeno de calentamiento en concordancia con la sobrecarga. Además, la adhesión con un material activo de electrodo necesita ser mejorada. Cuando el espesor de un colector de corriente en una batería de litio es grande, se puede reducir la capacidad por volumen de la batería de litio. Por consiguiente, se requiere una lámina de cobre altamente elongada y muy resistente, que sea capaz de resistir un cambio de volumen y un fenómeno de calentamiento de la batería de  
20 litio y que tenga una adhesión excelente con el material activo.

En consecuencia, se necesita una lámina de cobre que tenga un espesor pequeño, una alta resistencia mecánica, y una alta propiedad de elongación. El documento US 2010/104951 A1 divulga una lámina de cobre electrolítico que tiene un diámetro medio de cristalita comprendido entre 0,01 y 5  $\mu\text{m}$ . En los Ejemplos, para esta gama de diámetros medios, la resistividad específica se extiende entre 2,0 a 3,1  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ .

### 25 Problema técnico

La presente invención ha sido llevada a cabo en un esfuerzo por proporcionar una nueva lámina de cobre electrolítico.

La presente invención ha sido también llevada a cabo en un esfuerzo por proporcionar un colector de corriente formado por la lámina de cobre electrolítico.

- 30 La presente invención ha sido también llevada a cabo en un esfuerzo por proporcionar un electrodo negativo que incluya el colector de corriente.

La presente invención ha sido también llevada a cabo en un esfuerzo por proporcionar una batería de litio que incluya el electrodo negativo.

- 35 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una lámina de cobre electrolítico, que tiene una resistividad específica de 1,68 a 1,72  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , y un diámetro medio de grano de cristalita calculado a partir de un patrón de difracción de retrodispersión electrónica de 0,41 a 0,80  $\mu\text{m}$ .

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un colector de corriente que incluye la lámina de cobre electrolítico.

- 40 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo negativo, que incluye: el colector de corriente, y una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería de litio, que incluye: el electrodo negativo, un electrodo positivo, y electrolito dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

### Descripción de los dibujos

- 45 La Figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra una batería de litio conforme a un ejemplo de realización.

**Descripción de números y signos de referencia**

1: Batería de litio	2: Electrodo negativo
3: Electrodo positivo	4: Separador
5: Carcasa de la batería	6: Conjunto de tapa

**Mejor modo**

- 5 En lo que sigue, se va a describir una lámina de cobre electrolítico según ejemplos de realización, un colector de corriente formado por la lámina de cobre electrolítico, y un electrodo negativo y una batería de litio que incluyen el colector de corriente.
- Una lámina de cobre electrolítico tiene una resistividad específica de 1,68 a 1,72  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  y un diámetro medio de grano de cristalita, calculado mediante el patrón de difracción de retrodispersión electrónica, de 0,41 a 0,80 $\mu\text{m}$ .
- 10 La lámina de cobre electrolítico tiene una resistividad específica (resistencia por volumen) relativamente baja y un diámetro medio de grano de la cristalita relativamente pequeño, de modo que la lámina de cobre electrolítico puede proporcionar una alta resistencia a la tracción y un porcentaje de elongación mejorado tras un tratamiento con calor.
- 15 Cuando la resistividad específica de la lámina de cobre electrolítico supera 1,72  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , se reduce el porcentaje de elongación después de un tratamiento con calor, o se incrementa la resistencia interna de una batería de litio que adopta la lámina de cobre electrolítico como colector de corriente, de modo que se puede degradar una capacidad de alta tasa o una característica de vida útil. Cuando la resistividad específica de la lámina de cobre electrolítico es menor de 1,68  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , se puede degradar la resistencia a la tracción.
- 20 Un diámetro medio de grano de la cristalita de la lámina de cobre electrolítico corresponde a un rango menor de 0,41~0,80  $\mu\text{m}$ , de modo que la lámina de cobre electrolítico puede tener una alta resistencia a la tracción. Por ejemplo, un diámetro medio de grano de la cristalita de una lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,45  $\mu\text{m}$  a 0,75  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, un diámetro medio de grano de la cristalita de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,50  $\mu\text{m}$  a 0,70  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, un diámetro medio de grano de la cristalita de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,55  $\mu\text{m}$  a 0,70  $\mu\text{m}$ .
- 25 Cuando el diámetro medio de grano de la cristalita de la lámina de cobre electrolítico es de 0,41  $\mu\text{m}$  o menos, se puede reducir el porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico, y cuando el diámetro medio de grano de la lámina de cobre electrolítico es de 0,80  $\mu\text{m}$ , se puede degradar la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico después de un tratamiento con calor.
- La lámina de cobre electrolítico tiene una distribución de tamaño de grano modal única que representa un pico en un diagrama de distribución de tamaño de grano y la Anchura Total a Altura Media (FWHM) del pico puede ser menor de 0,7  $\mu\text{m}$ .
- 30 En particular, la lámina de cobre electrolítico tiene una distribución de tamaño de grano modal única que representa un pico en un diagrama de distribución de tamaño de grano de la cristalita obtenido mediante un análisis de Patrón de Difracción de Retrodispersión Electrónica (EBSP), y una FWHM del pico que puede ser menor de 0,7  $\mu\text{m}$ . La FWHM del pico de la lámina de cobre electrolítico es menor de 0,7  $\mu\text{m}$ , de modo que la lámina de cobre electrolítico puede tener una alta resistencia a la tracción a temperatura ambiente. Cuando la FWHM del pico de la lámina de cobre electrolítico es de 0,7  $\mu\text{m}$  o más, se puede reducir la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico a temperatura ambiente.
- 35 La resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico a temperatura ambiente puede ser de 539 N/mm<sup>2</sup> (55 kgf/mm<sup>2</sup>) o mayor. Por ejemplo, la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico a temperatura ambiente puede ser de 559 N/mm<sup>2</sup> (57 Kgf/mm<sup>2</sup>) o mayor. La temperatura ambiente puede ser de 25 °C a 130 °C. La lámina de cobre electrolítico tiene una lámina de cobre electrolítico de alta resistencia que tiene una alta resistencia a la tracción de 539 N/mm<sup>2</sup> (55 kgf/mm<sup>2</sup>) o mayor a temperatura ambiente.
- 40 El porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico medido a temperatura ambiente puede ser del 2,5% o mayor. Por ejemplo, el porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico puede ser del 2,5% al 20% a temperatura ambiente. Por ejemplo, un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico puede ser del 5% al 20% a temperatura ambiente. Por ejemplo, un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico puede ser del 5% al 15% a temperatura ambiente. Por ejemplo, un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico puede ser del 5% al 10% a temperatura ambiente. Temperatura ambiente significa de 25 °C a 130 °C. El porcentaje de elongación es un valor que se obtiene al dividir una distancia elongada justamente antes de que la lámina de cobre electrolítico se fracture en una longitud inicial de la lámina de cobre electrolítico. La lámina de cobre electrolítico tiene un porcentaje de elongación del 2,5% o más a temperatura ambiente, de modo que una batería de litio puede aceptar, efectivamente, un cambio de volumen de un material activo.
- 45
- 50

- La rugosidad superficial Rz de un lado mate de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 2,0 a 0,5  $\mu\text{m}$  y la rugosidad superficial Rz de un lado brillante de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 2,0 a 0,6  $\mu\text{m}$ . La rugosidad superficial Rz de un lado mate de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 2,0 a 0,5  $\mu\text{m}$  y la rugosidad superficial Rz de un lado brillante de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 2,0 a 0,6  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, la rugosidad superficial Rz del lado mate de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 2,0 a 0,7  $\mu\text{m}$  y la rugosidad superficial Rz del lado brillante de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 2,0 a 0,6  $\mu\text{m}$ .
- 5
- Cuando la rugosidad superficial Rz del lado mate es de 0,4  $\mu\text{m}$  o menos, se reduce la fuerza de adhesión con una capa de material activo de electrodo negativo en el electrodo negativo, y el colector de corriente queda eléctricamente cortocircuitado con la capa de material activo de electrodo negativo en virtud de un cambio de volumen de la capa de material activo de electrodo negativo durante la carga/descarga, de modo que se puede degradar la característica de vida útil de la batería de litio.
- 10
- Cuando la rugosidad superficial del lado mate excede de 2,0  $\mu\text{m}$ , el espesor de la capa de material activo de electrodo negativo se convierte en no uniforme, y por tanto la batería de litio no se carga/descarga de manera uniforme, de modo que se puede degradar la característica de vida útil de la batería de litio.
- 15
- La rugosidad superficial Ra de un lado mate de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,15 a 0,3  $\mu\text{m}$  y la rugosidad superficial Ra del lado brillante de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,12 a 0,3  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, la rugosidad superficial Ra del lado mate de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,15 a 0,28  $\mu\text{m}$  y la rugosidad superficial del lado brillante de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,13 a 0,28  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, la rugosidad superficial Ra del lado mate de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,18 a 0,28  $\mu\text{m}$  y la rugosidad superficial Ra del lado brillante de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,16 a 0,26  $\mu\text{m}$ .
- 20
- Cuando la rugosidad superficial Ra del lado mate es de 0,15  $\mu\text{m}$  o menos, se reduce la fuerza de adhesión con la capa de material activo de electrodo negativo en el electrodo negativo, y por tanto el colector de corriente queda eléctricamente cortocircuitado con la capa de material activo de electrodo negativo en virtud de un cambio de volumen de la capa de material activo de electrodo negativo durante la carga/descarga, de modo que se puede degradar una característica de vida útil de la batería de litio.
- 25
- Cuando la rugosidad superficial Ra del lado mate excede de 0,3  $\mu\text{m}$ , el espesor de la capa de material activo de electrodo negativo se convierte en no uniforme y por lo tanto la batería de litio se carga/descarga de manera no uniforme, de modo que se puede degradar una característica de vida útil de la batería de litio.
- 30
- El lado brillante puede tener una rugosidad superficial similar a la del lado mate. Cuando la rugosidad superficial es considerablemente diferente entre el lado brillante y el lado mate, el espesor de las capas de material activo de electrodo dispuestas sobre ambas superficies del colector de corriente se convierte en no uniforme, degradándose con ello una característica de vida útil de la batería de litio,
- 35
- En la lámina de cobre electrolítico, la diferencia entre la rugosidad superficial Rz del lado mate y la rugosidad superficial Rz del lado brillante puede ser de 0,5  $\mu\text{m}$  o menos. Por ejemplo, una diferencia entre la rugosidad superficial Rz del lado mate en la lámina de cobre electrolítico y la rugosidad superficial del lado brillante puede ser de 0,4  $\mu\text{m}$  o menos. Por ejemplo, en la lámina de cobre electrolítico, la diferencia entre la rugosidad superficial Rz del lado mate y la rugosidad superficial Rz del lado brillante puede ser de 0,3  $\mu\text{m}$  o menos.
- 40
- Un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico puede ser del 14% o mayor después del tratamiento con calor durante una hora a 200 °C. Es decir, la lámina de cobre electrolítico puede tener un alto porcentaje de elongación, que sea del 14% o mayor después del tratamiento con calor a alta temperatura. Por ejemplo, un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico medido a temperatura ambiente después del tratamiento con calor durante una hora a 200 °C, puede ser del 14% o mayor. Por ejemplo, un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico puede ser del 15% o mayor después del tratamiento con calor durante una hora a 200 °C. Por ejemplo, un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico puede ser del 14% al 30% después del tratamiento con calor durante una hora a 200 °C. La lámina de cobre electrolítico tiene un alto porcentaje de elongación del 14% o mayor después del tratamiento con calor a alta temperatura, de modo que la batería de litio puede aceptar de forma efectiva un cambio de volumen de un material activo. Cuando el porcentaje de elongación es menor que el 14% después del tratamiento con calor durante una hora a 200 °C, el colector de corriente formado a partir de la lámina de cobre electrolítico puede tener algún agrietamiento en la batería de litio, el cual queda expuesto a una alta temperatura y acompaña a un cambio de volumen de la capa de material activo.
- 45
- 50
- Un diámetro de grano medio de una cristalita de la lámina de cobre electrolítico corresponde a una gama de 1,0 a 1,6  $\mu\text{m}$  después del tratamiento con calor durante una hora a 200 °C, de modo que la lámina de cobre electrolítico puede tener un excelente porcentaje de elongación. Por ejemplo, un diámetro medio de grano de una cristalita de la lámina de cobre electrolítico después del tratamiento con calor puede ser de 1,0  $\mu\text{m}$  a 1,55  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, un diámetro medio de grano de una cristalita de la lámina de cobre electrolítico después del tratamiento con calor puede ser de 1,0  $\mu\text{m}$  a 1,50  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, un diámetro medio de grano de una cristalita de la lámina de cobre electrolítico después del tratamiento con calor puede ser de 1,2  $\mu\text{m}$  a 1,5  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, un diámetro medio de grano de una cristalita de la lámina de cobre electrolítico después del tratamiento con calor puede ser 1,3  $\mu\text{m}$  a 1,5
- 55

- 5  $\mu\text{m}$ . Cuando el diámetro medio de grano de una cristalita de la lámina de cobre electrolítico después del tratamiento con calor es de  $1,0 \mu\text{m}$  o menos, el porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico se puede reducir, y cuando el diámetro medio de grano de la lámina de cobre electrolítico supera  $1,6 \mu\text{m}$ , la lámina de cobre electrolítico se vuelve débil, de modo que se puede generar un agrietamiento durante el proceso de carga/descarga de la batería de litio.
- En un espectro de Difracción por Rayos X (XRD) para el lado mate de la lámina de cobre electrolítico, una relación  $I(220)/I(111)$  que es una relación de resistencia ( $I(220)$ ) de un pico de difracción para una superficie (220) cristalina respecto a una resistencia ( $I(111)$ ) de un pico de difracción para una superficie (111) cristalina, puede ser de 0,5 a 2,0.
- 10 Por ejemplo, en el espectro de XRD para la superficie extraída, un pico de difracción para la superficie (111) cristalina se representa con un ángulo de difracción ( $2\theta$ ) de  $43,0^\circ \pm 1,0^\circ$ , y un pico de difracción para la superficie (220) cristalina se representa con un ángulo de difracción ( $2\theta$ ) de  $74,1^\circ \pm 1,0^\circ$ , y la relación de resistencia  $I(220)/I(111)$  de los mismos puede ser de 0,5 a 2,0. Por ejemplo, una relación de resistencia  $I(220)/I(111)$  en la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,5 a 1,8. Dentro del rango de la relación de resistencia de la lámina de
- 15 cobre electrolítico, se puede mejorar la característica de vida útil de la batería de litio que adopta la lámina de cobre electrolítico como colector de corriente.
- En el espectro de XRD para el lado mate de la lámina de cobre electrolítico,  $M(220)/M(111)$  que es una relación de un índice de orientación ( $M(220)$ ) para la superficie (220) cristalina respecto a un índice de orientación ( $M(111)$ ) para la superficie (111) cristalina es de 3,4 a 8,5. El índice de orientación es un valor obtenido al dividir la resistencia de
- 20 pico relativa de una superficie cristalina específica para una muestra predeterminada por la resistencia de pico relativa de una superficie cristalina específica obtenida a partir de una muestra estándar no orientada para todas las superficies cristalinas. Dentro del rango del índice de orientación de la lámina de cobre electrolítico, se puede mejorar la característica de vida útil de la batería de litio que adopta la lámina de cobre electrolítico.
- Un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de  $35 \mu\text{m}$  o menos. Por ejemplo, un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de  $6 \mu\text{m}$  a  $25 \mu\text{m}$ . Por ejemplo, un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de  $6 \mu\text{m}$  a  $20 \mu\text{m}$ . Por ejemplo, un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de  $6 \mu\text{m}$  a  $15 \mu\text{m}$ . Por ejemplo, un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de  $6 \mu\text{m}$  a  $12 \mu\text{m}$ . Se puede mejorar una característica de la batería dentro del espesor de la lámina de cobre electrolítico.
- 25 Se puede realizar, opcional y adicionalmente, un tratamiento superficial sobre la lámina de cobre electrolítico. El tratamiento superficial sobre la lámina de cobre electrolítico puede incluir uno cualquiera de entre un tratamiento resistente al calor y químicamente resistente, un proceso de cromado, y un tratamiento de acoplamiento de silano, o una combinación de los mismos.
- 30 El tratamiento resistente al calor y químicamente resistente puede ser realizado formando una película delgada sobre una lámina de metal con uno cualquiera de los metales, por ejemplo, níquel, estaño, zinc, cromo, molibdeno y cobalto, o una aleación de los mismos, usando pulverización, galvanoplastia o revestimiento electrolítico. En cuanto a aspectos de costes, se prefiere la galvanoplastia. Con el fin de extraer fácilmente iones metálicos, se puede añadir un agente complejante tal como citrato, tartrato y sulfamato, en la cantidad que se requiera.
- 35 El tratamiento con cromato usa una solución acuosa que incluye iones de cromo hexavalente. El tratamiento con cromato puede ser llevado a cabo mediante un tratamiento simple de inmersión, pero preferiblemente puede ser realizado mediante un tratamiento de electrodo negativo.
- 40 Como agente de acoplamiento de silano usado para el tratamiento de acoplamiento de silano, por ejemplo, se usan silano con función epoxi, tal como 3-glicioxipropil trimetoxisilano, 2-(3,4-epoxi ciclohexil) etiltrimetoxisilano, silano con función amino, tal como 3-aminopropil trimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano, y N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetil dimetoxi silano, silano con función olefina, tal como viniltrimetoxi silano,
- 45 vinilfeniltrimetoxisilano, y viniltris(2-metoxietoxi) silano, silano con función acrílico, tal como 3-acriloxipropil trimetoxisilano, silano con función metacrilo, tal como 3-metacriloxipropil trimetoxisilano, y silano con función macapto, tal como 3-macaptopropil trimetoxi. El agente de acoplamiento de silano puede ser usado por sí solo, o también se puede mezclar y usar una combinación de una pluralidad de agentes de acoplamiento de silano. El agente de acoplamiento de silano está unido por condensación con un grupo hidroxilo del metal para que el
- 50 tratamiento anticorrosivo de la superficie de la lámina de metal forme una película.
- Un colector de corriente según un ejemplo de la realización, se forma a partir de la lámina de cobre electrolítico. El colector de corriente se forma con la lámina de cobre electrolítico mencionada con anterioridad, de modo que un componente eléctrico puede proporcionar una alta conductividad eléctrica y elevada resistencia, y aceptar fácilmente un cambio de volumen del material activo de electrodo.
- 55 Un electrodo negativo según un ejemplo de realización incluye: el colector de corriente mencionado con anterioridad, y una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta al menos sobre una superficie del colector de corriente.

La capa de material activo de electrodo negativo en el electrodo negativo puede incluir un material activo de electrodo negativo, un ligante y un material conductor.

5 El material activo de electrodo negativo en el electrodo negativo puede incluir uno más de los seleccionados en el grupo consistente en un material a base de carbono, un metal aleable con litio, un óxido de metal de transición, y un óxido de metal no de transición.

Por ejemplo, el electrodo negativo puede ser fabricado, por ejemplo, mediante el método siguiente.

10 En primer lugar, se prepara una composición de material activo de electrodo negativo, en la que se mezclan un material activo de electrodo negativo, un material conductor, un ligante y un solvente. La composición de material activo de electrodo negativo se aplica directamente como recubrimiento sobre un colector de corriente metálico, de modo que se fabrica una placa de electrodo negativo. De manera diferente, la composición de material activo de electrodo negativo se funde sobre un cuerpo de soporte separado, y a continuación una película descortezada del cuerpo de soporte se lamina sobre un colector de corriente metálico, de modo que se fabrica una placa de electrodo negativo. El electrodo negativo no se limita a las formas mencionadas, y puede tener otras formas.

15 El material activo de electrodo negativo puede ser un material no basado en carbono. Por ejemplo, el material activo de electrodo negativo puede incluir uno o más de los seleccionados en el grupo consistente en un metal aleable con litio, una aleación de un metal aleable con litio y otros metales, un óxido de un metal aleable con litio, un óxido de un metal de transición, y un óxido de un metal no de transición.

20 Por ejemplo, el metal aleable con litio puede incluir Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, una aleación de Si-Y (Y es un metal alcalino, metal alcalino térreo, elementos del grupo de 13 al 16, metal de transición, un elemento de tierra rara, o un elemento combinado de los mismos, y no se aplica al Si), y una aleación de Sn-Y (Y es un metal alcalino, metal alcalino térreo, elementos del grupo 13 al 16, metal de transición, un elemento de tierra rara, o un elemento combinado de los mismos, y no se aplica al Sn). El elemento Y puede incluir Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, o una combinación de los mismos.

25 Por ejemplo, el óxido de metal de transición puede incluir un óxido de litio y titanio, un óxido de vanadio, un óxido de litio y vanadio, y similares.

Por ejemplo, el óxido de metal no de transición puede ser  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ).

30 En particular, el material activo de electrodo negativo puede ser uno o más seleccionados en el grupo consistente en Si, Sn, Pb, Ge, Al,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{SnO}_y$  ( $0 < y \leq 2$ ),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiTiO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , pero no se limita esencialmente a estos, y se puede usar cualquier clase de material activo de electrodo negativo a base de carbono usado en el estado de la técnica, como material activo de electrodo negativo.

Además, se puede usar también un complejo del material activo de electrodo negativo no basado en carbono y un material basado en carbono, y el material activo de electrodo negativo puede incluir adicionalmente un material activo de electrodo negativo basado en carbono, adicionalmente al material no basado en carbono.

35 El material basado en carbono puede ser carbono cristalino, carbono amorfo, o una mezcla de los mismos. El carbono cristalino puede ser grafito, tal como grafito natural o sin forma, en forma de placa, en forma de escama, en forma globular, o en forma de fibra, o grafito artificial, y el carbono amorfo puede ser carbono blando (carbono horneado a baja temperatura) o carbono duro, un carburo de paso mesofásico, coque horneado, y similares.

40 Como material conductor, se puede usar polvo metálico y fibra metálica de negro de acetileno, negro Ketjen, grafito natural, grafito artificial, negro de carbono, fibra de carbono, cobre, níquel, aluminio y plata, y además, se pueden mezclar y usar una o varias clases de materiales conductores, tal como los derivados de polifenileno, pero el material conductor no limita a los anteriores y se puede usar como material conductor cualquier clase de material conductor utilizable en el estado de la técnica. Además, el material a base de carbono cristalino puede ser añadido como material conductor.

45 Como ligante, se puede usar un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno, polivinilideno fluoruro (PVDF), poliacrilonitrilo, polimetil-metacrilato, politetrafluoroetileno, y una mezcla de los mismos, o un polímero a base de caucho de estireno butadieno, pero el ligante no se limita a lo anterior y se puede usar como ligante cualquier clase de material utilizable como ligante en el estado de la técnica.

50 Como solvente, se puede usar N-metil pirrolidona, acetona o agua, pero el solvente no se limita a los anteriores, y se puede usar como solvente cualquier clase de material utilizable como solvente en el estado de la técnica.

Los contenidos del material activo de electrodo negativo, del material conductor, del ligante y del solvente, tienen los niveles generalmente usados en una batería de litio. Uno o más de entre el material conductor, el ligante y el solvente, pueden ser omitidos de acuerdo con el uso y la configuración de la batería de litio.

Una batería de litio conforme a un ejemplo de realización, incluye: el electrodo negativo; un electrodo positivo, y un electrolito dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo.

5 La batería de litio adopta el electrodo negativo que incluye el colector de corriente formado a partir de la lámina de cobre electrolítico, de modo que es posible proporcionar una característica de vida útil mejorada y una capacidad de alta tasa. En particular, la batería de litio puede proporcionar una característica excelente de vida útil a alta temperatura.

Por ejemplo, la batería de litio puede ser fabricada, por ejemplo, mediante el método siguiente.

En primer lugar, se prepara un electrodo negativo según se ha descrito con anterioridad.

10 A continuación, se prepara una composición de material activo de electrodo positivo, en la que se mezclan un material activo de electrodo positivo, un material conductor, un ligante y un solvente. La composición de material activo de electrodo positivo se aplica directamente como recubrimiento sobre un colector de corriente metálico y se seca, de modo que se fabrica una placa de electrodo positivo. De manera diferente, la composición de material activo de electrodo positivo se funde sobre un cuerpo de soporte separado, y a continuación una película descortezada del cuerpo de soporte se lamina sobre un colector de corriente metálico, de modo que se fabrica una  
15 placa de electrodo positivo.

El material activo de electrodo positivo puede incluir uno o más de los seleccionados en el grupo consistente en óxido de litio y cobalto, un óxido de litio níquel cobalto y manganeso, un óxido de litio níquel cobalto y aluminio, un óxido de litio hierro y fósforo, y un óxido de litio y manganeso, pero el material activo de electrodo positivo no se limita esencialmente a los anteriores, y se pueden usar todos los materiales activos de electrodo positivo utilizables  
20 en el estado de la técnica.

Por ejemplo, se puede usar  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_7$  ( $x = 1, 2$ ),  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 5, 0 \leq y \leq 0,5$ ),  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiS}$  y  $\text{MoS}$ .

El material conductor, el ligante y el solvente en el material activo de electrodo positivo pueden ser los mismos que los del material activo de electrodo negativo. Mientras tanto, también se pueden formar poros en el interior de la placa de electrodo añadiendo además un plastificante al material activo de electrodo positivo y/o al material activo de electrodo negativo.  
25

A continuación, se prepara un separador que va a ser insertado entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

Se puede usar como separador en general un separador usado en una batería de litio. Se puede usar un separador que presente una baja resistencia al movimiento de los iones del electrolito y que tenga una excelente capacidad de absorción de electrolito. Por ejemplo, el separador se elige a partir de fibra de vidrio, poliéster, teflón, polietileno, polipropileno, politetrafluoretileno (PTFE), o una combinación de los mismos, y puede aceptar una forma de tela no tejida o una forma de tela tejida. Por ejemplo, un separador, tal como polietileno y propileno, que pueda ser enrollado, se utiliza en una batería de ion litio, y un separador que tenga una capacidad excelente de inmersión en electrolito orgánico puede ser usado en una batería de polímero de ion litio. Por ejemplo, el separador puede ser  
30 fabricado, por ejemplo, mediante el método siguiente.

Se prepara una composición de separador mezclando una resina de polímero, un relleno y un solvente. La composición de separador puede ser depositada directamente como recubrimiento sobre una porción superior de un electrodo, y secada para formar un separador. En otro caso, la composición de separador puede ser fundida sobre un cuerpo de soporte y secada, y a continuación una película de separador descortezada a partir del cuerpo de soporte puede ser laminada sobre una porción superior de un electrodo para formar un separador.  
40

La resina de polímero usada en la fabricación del separador no está limitada en particular, y se pueden usar todos los materiales utilizados para un material de adhesión de una placa de electrodo. Por ejemplo, se puede usar copolímero de vinilideno fluoruro/hexafluoropropileno, polivinilideno fluoruro (PVDF), poliácilonitrilo, polimetilmetacrilato, o una combinación de los mismos

45 A continuación, se prepara el electrolito.

Por ejemplo, el electrolito puede ser un electrolito orgánico. Además, el electrolito puede ser sólido. Por ejemplo, el electrolito puede ser un óxido de boro y un oxinitruro de litio, pero no se limita a estos, y se puede usar cualquier clase de materiales utilizables como electrolito sólido en el estado de la técnica. El electrolito sólido puede ser formado sobre el electrodo negativo mediante pulverización, y similares.

50 Por ejemplo, se puede preparar un electrolito orgánico. El electrolito orgánico puede ser preparado disolviendo litio en un solvente orgánico.

Como solvente orgánico, se puede usar cualquier clase de materiales utilizables como solvente orgánico en el estado de la técnica. Por ejemplo, el solvente orgánico puede ser carbonato de propileno, carbonato de etileno,

5 carbonato de butileno, dimetil carbonato, dietil carbonato, metiletil carbonato, metilpropil carbonato, etilpropil carbonato, metilisopropil carbonato, dipropil carbonato, dibutil carbonato, benzonitrilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano,  $\gamma$ -butirolactona, dioxorano, 4-metildioxorano, N,N-dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, dioxano, 1,2-dimetoxietano, sulfurano, dicloroetano, clorobenceno, nitrobenzeno, dietileno glicol, dimetil éter, o cualesquiera combinaciones de los mismos.

Se puede usar como sal de litio cualquier clase de materiales utilizables como sal de litio en el estado de la técnica. Por ejemplo, la sal de litio puede ser  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{CxF}_2\text{x} + 1\text{SO}_2)(\text{CyF}_2\text{y} + 1\text{SO}_2)$  (siendo x e y números naturales),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ , o una mezcla de los mismos.

10 Según se ha ilustrado en la Figura 1, la batería de litio 1 incluye un electrodo positivo 3, un electrodo negativo 2, y un separador 4. El electrodo positivo 3, el electrodo negativo 2 y el separador 4, son arrollados o plegados y alojados en una carcasa 5 de batería. A continuación, se inyecta un electrolito orgánico en la carcasa 5 de batería, y la carcasa 5 de batería se hermetiza con un conjunto 6 de tapa para completar la batería de litio 1. La carcasa de batería puede tener forma cilíndrica, forma poligonal, y forma de película delgada. Por ejemplo, la batería de litio puede ser una  
15 batería de película delgada. La batería de litio puede ser una batería de ion litio.

Un separador se dispone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, de modo que se pueda formar una estructura de batería. Las estructuras de batería son laminadas según una estructura bicelular, y a continuación son sumergidas en el electrolito orgánico, y cuando el resultado obtenido se acomoda en una bolsa y se sella, se completa la batería de polímero de ion litio.

20 Además, la pluralidad de estructuras de batería se lamina para formar un paquete de batería, y el paquete de batería puede ser usado en cada dispositivo que requiera una alta capacidad y una elevada salida. Por ejemplo, la estructura de batería puede ser usada en un ordenador portátil, en un teléfono inteligente, y en un vehículo eléctrico.

En particular, la batería de litio tiene una excelente capacidad de alta tasa y de característica de vida útil, de modo que la batería de litio resulta adecuada para un Vehículo Eléctrico (EV). Por ejemplo, la batería de litio es  
25 adecuada para un vehículo híbrido, tal como un Vehículo Eléctrico Híbrido Enchufable (PHEV).

La temperatura del electrolito de cobre usado en la fabricación de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 30 a 60 °C, pero no se limita esencialmente a ese intervalo, y puede ser ajustada apropiadamente dentro un rango en el que se puede conseguir el objeto de la presente invención. Por ejemplo, la temperatura del electrolito de cobre puede ser de 40 °C a 50 °C.

30 La densidad de corriente usada en el método de fabricación puede ser de 20 a 90 A/dm<sup>2</sup>, pero no se limita esencialmente a ese intervalo, y puede ser ajustada apropiadamente dentro de un rango en el que se pueda conseguir el objeto de la presente invención. Por ejemplo, la densidad de corriente puede ser de 40 a 70 A/dm<sup>2</sup>.

El electrolito de cobre puede ser un electrolito de cobre a base de ácido sulfúrico-sulfato de cobre. En el electrolito de cobre a base de ácido sulfúrico-sulfato de cobre, la concentración de pentahidrato de sulfato de cobre puede ser  
35 de 200 g/l a 400 g/l, la concentración de ácido sulfúrico puede ser de 50 g/l a 140 g/l, la concentración de un agente 1 de adición (sulfato heptahidrato de hierro (II)) puede ser de 0,001 g/l a 0,5 g/l, y la concentración de un agente 2 de adición (sulfato hexahidrato de níquel (II)) puede ser de 0,005 g/l a 0,2 g/l.

La lámina de cobre electrolítico puede ser fabricada mediante un método públicamente conocido salvo con respecto al uso del electrolito de cobre.

40 Por ejemplo, la lámina de cobre electrolítico puede ser fabricada mediante el suministro de electrolito de cobre entre una superficie de electrodo negativo y una superficie de electrodo positivo sobre la superficie curva de titanio de un tambor giratorio de titanio, y electrolizando el electrolito de cobre, extrayendo la lámina de cobre electrolítico sobre la superficie de electrodo negativo, y arrollando de forma continua el cobre electrolítico extraído.

#### Modo de llevar a cabo la invención

45 En lo que sigue, se va a describir la presente invención con más detalle con referencia a los ejemplos, pero sin que la presente invención se limite a los mismos.

#### Fabricación de lámina de cobre electrolítico

##### Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos 1 a 3

50 Con el fin de fabricar una lámina de cobre electrolítico mediante electrolisis, se usó una placa de Electrodo Dimensionalmente Estable (DSE) que tenía un tamaño de 10 x 10 cm<sup>2</sup> como electrodo positivo, y una placa de electrodo de titanio que tenía el mismo tamaño que la del electrodo positivo, fue usada como electrodo negativo.

Se realizó un chapeado con una densidad de corriente de 40 a 70 A/dm<sup>2</sup>, y se fabricó una lámina de cobre

electrolítico de modo que tuvo un espesor de 12 µm. La temperatura del baño de chapeado fue de 50 °C.

Una composición básica del electrolito de cobre es como sigue:

CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O: 200~400 g/l

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50~140 g/l

- 5 Se añadieron un agente 1 de adición y un agente 2 de adición al electrolito de cobre, y se ha representado una composición del agente 1 de adición y del agente 2 de adición y de iones cloruro añadidos en la Tabla 1 que sigue. En la Tabla 1 que sigue, ppm significa la misma concentración que mg/l.

Tabla 1

	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O [g/l]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/l]	Agente 1 de adición [ppm]	Agente 2 de adición [ppm]	Densidad de corriente [A/dm <sup>2</sup> ]
Ejemplo 1	350	125	10	5	60
Ejemplo 2	350	125	50	10	70
Ejemplo 3	280	80	20	5	50
Ejemplo 4	310	110	10	10	50
Ejemplo Comparativo 1	280	80			50
Ejemplo Comparativo 2	320	140			50
Ejemplo Comparativo 3	300	120			50

- 10 En la Tabla 1, el agente 1 de adición es heptahidrato sulfato de hierro (II), y el agente 2 de adición es hexahidrato sulfato de níquel (II). Según el uso del agente de adición, se puede mejorar alguna propiedad de la lámina de cobre electrolítico.

**Fabricación del electrodo negativo y batería de litio**

**Ejemplo 5**

- 15 Se fabricó una lechada de material activo de electrodo negativo mezclando grafito artificial y un ligante de fluoruro de polivinilideno (PVDF) en un solvente de N-metil pirrolidona de tal modo que la relación de peso entre el material activo y el ligante fue de 94:6.

- 20 Se fabricó un electrodo negativo depositando como recubrimiento la lechada de material activo de electrodo negativo sobre un lado mate de la lámina de cobre electrolítico fabricada en el Ejemplo 1 con un espesor de 60 µm, secando la lechada de material activo de electrodo negativo en un secador de aire caliente a 100 °C durante 0,5 horas, secando de nuevo la lechada de material activo de electrodo negativo en estado de vacío a 120 °C durante 4 horas, y a continuación prensando con rodillo la lechada de material activo de electrodo negativo.

- 25 Cuando se fabricó una batería de litio, se usó litio metal como contra electrodo, y se usó una capa aislante de polietileno que tenía un espesor de 20 µm como capa aislante, y se usó como electrolito 1,15M de LiPF<sub>6</sub> disuelto en una mezcla de solvente de EC (carbonato de etilo) : EMC (carbonato de etilo y metilo) : DEC (carbonato de dietilo) (relación de volumen de 3:3:4).

**Ejemplos 6 a 8 y Ejemplos Comparativos 4 a 6**

- 30 Se fabricó un electrodo negativo y una batería de litio mediante el mismo método que el del Ejemplo 5, salvo en que se usaron las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 2 a 4, y de los Ejemplos Comparativos 1 a 3, en vez de la lámina de cobre electrolítico del Ejemplo 1.

**Ejemplo 1 evaluativo: Medición de Patrón de Difracción de Retrodispersión Electrónica (EBSP) y resistividad específica**

- 35 Se midieron los EBSPs de las láminas de cobre de los Ejemplos 1 a 4, y de los Ejemplos Comparativos 1 a 3, y se calcularon los diámetros medios de grano de cristalita y las anchuras totales a media altura de los picos de distribución de tamaño de grano de cristalita en diagramas de distribución de tamaño de grano de cristalita a partir del EBSP medido, y se midió la resistividad específica de los lados mate mediante un método de sonda de cuatro puntos, y el resultado de la medición se ha representado en la Tabla 2 que sigue. En los diagramas de distribución de tamaño de grano de cristalita obtenidos a partir de las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1 a 4, se ha

ilustrado un tamaño de cristalita (eje X) y una fracción de área (eje Y) ocupada por la cristalita, y se ha representado una distribución de tamaño de grano modal única que representa un pico.

5 Según se ha ilustrado en la Tabla 3, en las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1 a 5, la resistencia a la tracción a temperatura ambiente fue de 539 N/m<sup>2</sup> (55 kgf/mm<sup>2</sup>) o más, y los porcentajes de elongación después de un tratamiento con calor a alta temperatura fueron de un 14% o más, y los diámetros de grano medio de cristalita después de un tratamiento con calor al alta temperatura fueron de 1,0 a 1,5 μm, pero las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos Comparativos fueron más allá de esos rangos.

10 Además, I(220)/I(111) de las láminas de cobre electrolítico de las Ejemplos 1 a 5 fue de 0,5 a 2,0, y M(220)/M(111) de las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1 a 5 fue de 3,4 a 8,5, pero las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos Comparativos llegaron más allá de esos rangos.

15 Cuando la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico es menor de 539 N/mm<sup>2</sup> (55 kgf/mm<sup>2</sup>), la resistencia mecánica es baja, de modo que puede ser difícil tratar la lámina de cobre electrolítico, y cuando el porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico es menor del 14% después del tratamiento con calor a alta temperatura, se puede generar un agrietamiento mediante un cambio de volumen de una capa de material activo durante la carga/descarga de la batería de litio.

Además, el porcentaje de elongación a temperatura ambiente de la lámina de cobre electrolítico del Ejemplo 1 fue del 2,91%, y el porcentaje de elongación a temperatura ambiente de la lámina de cobre electrolítico del Ejemplo 2 fue de 5,51.

Tabla 2

	Diámetro medio de grano (μm)	FWHM de pico de distribución de tamaño de grano (μm)	Resistividad específica (μΩ·cm)
Ejemplo 1	0,63	0,52	1,68
Ejemplo 2	0,58	0,46	1,72
Ejemplo 3	0,67	0,55	1,7
Ejemplo 4	0,62	0,47	1,69
Ejemplo Comparativo 1	0,8	0,76	1,75
Ejemplo Comparativo 2	0,83	0,71	1,77
Ejemplo Comparativo 3	0,82	0,70	1,75

20 Según se ha representado en la Tabla 2, en las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1 a 4, la resistividad específica fue de 1,68 a 1,72 μΩ·cm, y los diámetros medios de grano de las cristalitas fueron de 0,41 a 0,80 μm, pero las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos Comparativos llegaron más allá de esos rangos.

**Ejemplo 2 evaluativo: experimento de XRD**

25 Se midieron los espectros de XRD de los lados mate de las láminas de cobre electrolítico obtenidas en los Ejemplos 1 a 4, y en los Ejemplos Comparativos 1 a 3.

Se calculó I(220)/I(111) que es la relación entre la resistencia (I(220)) de un pico de difracción para la superficie (220) cristalina frente a la resistencia (I(111)) de un pico de difracción para la superficie (111) cristalina en el espectro, y se ha representado en la Tabla 3 que sigue.

30 Además, se midieron los índices M de orientación para las superficies (111), (200), (220), (311) y (222) cristalinas en los espectros de XRD para los lados mate de las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1 a 4, y de los Ejemplos Comparativos 1 a 3. El índice de orientación fue medido utilizando el índice M de orientación sugerido por SElectrochim. Acta 39, 589 (1994).

35 Por ejemplo, en una muestra que tiene la superficie (111), el índice M de orientación se calcula mediante el método que sigue:

$$IFR(111) = IF(111) / \{IF(111) + IF(200) + IF(220) + IF(311)\}$$

$$IR(111) = I(111) / \{I(111) + I(200) + I(220) + I(311)\}$$

$$M(111) = IR(111) / IFR(111)$$

IF(111) es la resistencia de XRD en una tarjeta JCPDS, y 1(111) es un valor experimental. Cuando M(111) es mayor que 1, M(111) tiene una orientación preferida paralela a la superficie (111), y cuando M(111) es menor que 1, esto significa que disminuye esa orientación preferida.

5 Se midió M(220)/M(111) que es una relación entre un índice de orientación (M(220)) para la superficie (220) cristalina y un índice de orientación (M(111)) para la superficie (111) cristalina en espectros de XRD para los lados mate de las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1 a 4, y de los Ejemplos Comparativos 1 a 3, y se ha representado en la Tabla 3 que sigue.

**Ejemplo 4 evaluativo: Medición de la resistencia a la tracción a temperatura ambiente y porcentaje de elongación a alta temperatura**

10 Una carga máxima de resistencia a la tracción medida mediante extracción de muestras de tensión que tienen una anchura de 12,7 mm y una longitud de referencia de 50 mm a partir de láminas de cobre electrolítico obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 y en los Ejemplos Comparativos 1 a 3, y a continuación se realizó una prueba de tensión a una velocidad de deformación de 50,8 mm/min bajo el estándar IPC-TM-650 2.4.18B que fue mencionada como resistencia a la tracción a temperatura ambiente, y el porcentaje de elongación en la fractura fue mencionado como porcentaje de elongación a temperatura ambiente. La temperatura ambiente es de 25 °C.

15 La misma lámina de cobre electrolítico que la lámina de cobre electrolítico usada para la medición de la resistencia a la tracción y del porcentaje de elongación a temperatura ambiente fue tratada con calor durante una hora a 200 °C y a continuación fue extraída, y se midió mediante el mismo método la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico, y la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación medidos de la lámina de cobre electrolítico fueron mencionadas como resistencia a la tracción después de un tratamiento con calor a alta temperatura y un porcentaje de elongación después de un tratamiento con calor a alta temperatura, respectivamente.

20 La resistencia a la tracción a temperatura ambiente y el porcentaje de elongación después del tratamiento con calor a alta temperatura obtenidos mediante el método de medición, han sido representados en la Tabla 3 que sigue. Además, se midió el EBSP para la lámina de cobre electrolítico después del tratamiento con calor a alta temperatura y se midió el diámetro medio de grano de cristalita a partir del EBSP medido, y el resultado se ha representado en la Tabla 3 que sigue.

Tabla 3 (1kgf = 9,8 N/mm<sup>2</sup>)

	Resistencia a la tracción a temperatura ambiente [kgf/mm <sup>2</sup> ]	Porcentaje elongación tras tratamiento con calor a alta temperatura	Diámetro medio de grano [µm] tras tratamiento con calor a alta temperatura	I(220)/I(111)	M(220)/M(111)
Ejemplo 1	59,07	14,02	1,36	1,03	5,14
Ejemplo 2	62,35	14	1,34	0,68	3,40
Ejemplo 3	60,2	18,1	1,16	1,23	6,15
Ejemplo 4	64,7	18,6	1,04	1,69	8,48
Ejemplo Comparativo 1	51,7	12,7	1,54	2,2	8,77
Ejemplo Comparativo 2	53,9	12,9	1,57	2,14	8,67
Ejemplo Comparativo 3	54,2	13,4	0,58	2,23	9,66

30 Según se ha representado en la Tabla 3, en las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1 a 5, la resistencia a la tracción a temperatura ambiente fue de 539 N/mm<sup>2</sup> (55 kgf/mm<sup>2</sup>) o mayor, y los porcentajes de elongación después de un tratamiento con calor a alta temperatura fueron del 14% o más, y los diámetros medios de grano de las cristalitas después del tratamiento con calor a alta temperatura fueron de 1,0 a 1,5 µm, pero las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos Comparativos llegaron más allá de esos rangos.

35 Además, I(220)/I(111) de las láminas de cobre electrolítico de las Ejemplos 1 a 5 fue de 0,5 a 2,0, y M(220)/M(111) de las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1 a 5 fue de 3,4 a 8,5, pero las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos Comparativos llegaron más allá de esos rangos.

Cuando la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico es menor de 539 N/mm<sup>2</sup> (55 kgf/mm<sup>2</sup>), la

resistencia mecánica es baja, de modo que puede ser difícil tratar la lámina de cobre electrolítico, y cuando el porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico es menor del 14% después del tratamiento con calor a alta temperatura, se puede generar un agrietamiento mediante un cambio de volumen de una capa de material activo durante la carga/descarga de la batería de litio.

- 5 Además, el porcentaje de elongación a temperatura ambiente de la lámina de cobre electrolítico del Ejemplo 1 fue del 2,91%, y el porcentaje de elongación a temperatura ambiente de la lámina de cobre electrolítico del Ejemplo 2 fue del 5,51.

**Ejemplo 4 evaluativo: Evaluación de las características de carga/descarga a alta temperatura**

10 Las celdas de litio fabricadas en los Ejemplos 5 a 8 y en los Ejemplos Comparativos 4 a 6, se cargaron con corriente constante con una corriente a una tasa de 0,2 C a 25 °C hasta que la tensión alcanzó 0,01 V (vs. Li) y se cargaron con tensión constante hasta que la corriente alcanzó 0,01 C mientras se mantenían los 0,01 V. A continuación, las celdas de litio fueron descargadas con una corriente constante de 0,2 C hasta que la tensión alcanzó 1,5 V (vs. Li) durante la descarga.

15 Posteriormente, las celdas de litio fueron cargadas con corriente constante con una corriente a una tasa de 0,5 C hasta que la tensión alcanzó 0,01 V (vs. Li) y se cargaron con tensión constante hasta que la corriente alcanzó 0,01 C mientras se mantenía 0,01 V. A continuación, las celdas de litio fueron descargadas con una corriente constante de 0,5 C hasta que la tensión alcanzó 1,5 V (vs. Li) durante la descarga (etapa de conversión química).

20 Las celdas de litio que pasan a través de la etapa de conversión química, fueron cargadas con corriente constante a una tasa de corriente de 1,0 C a 45 °C hasta que la tensión alcanzó 0,01 V (vs. Li) y fueron cargadas con tensión constante hasta que la corriente alcanzó 0,01 C mientras se mantenía 0,01 V. A continuación, se repitió 100 veces un ciclo de descarga de las celdas de litio con una corriente constante de 1,0 C hasta que la tensión alcanzó 1,5 V (vs. Li) durante la descarga.

Una tasa de mantenimiento de capacidad a alta temperatura se expresa mediante la Ecuación 1 que sigue:

**Ecuación 1**

25 Tasa de mantenimiento de capacidad a alta temperatura [%] = [Capacidad de descarga en el ciclo 100° / Capacidad de descarga en el ciclo 1°] x 100

30 Las celdas de litio de los Ejemplos 5 a 8 presentaron una característica mejorada de vida útil a alta temperatura (tasas de mantenimiento de capacidad) en comparación con las celdas de litio de los Ejemplos Comparativos 4 a 6. En particular, la característica de vida útil de las celdas de litio de los Ejemplos 7 y 8 fue mejorada aún más que la de las celdas de litio de los Ejemplos 5 y 6.

35 Se ha determinado que, puesto que la lámina de cobre electrolítico tiene una resistencia a la tracción mejorada y un porcentaje de elongación incrementado después de un tratamiento con calor, y por tanto la lámina de cobre electrolítico acepta de manera efectiva un cambio de volumen del electrodo a alta temperatura y se ha eliminado el agrietamiento del colector de corriente, las celdas de litio de los Ejemplos 5 a 8 tienen la característica de vida útil mejorada.

**Ejemplo 1 evaluativo: Experimento de carga/descarga de alta tasa**

40 Las celdas de litio fabricadas en los Ejemplos 5 a 8 y en los Ejemplos Comparativos 4 a 6, fueron cargadas con corriente constante a una tasa de corriente de 0,5 C a 25 °C hasta que la tensión alcanzó 0,01 V (vs. Li) y fueron cargadas con tensión constante hasta que la corriente alcanzó 0,01 C mientras se mantenía 0,01 V. A continuación, las celdas de litio fueron descargadas con una corriente constante mientras se incrementaba secuencialmente la densidad de corriente hasta que la tensión alcanzó 1,5 V (vs. Li) durante la descarga. Las densidades de corriente durante la descarga fueron tasas de 0,05 C, 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C y 5 C, respectivamente.

La capacidad de alta tasa se expresa mediante la Ecuación 2 que sigue.

**Ecuación 2**

45 Capacidad de alta tasa [%] = [Capacidad de descarga en el ciclo 7° (en el caso en que la celda de litio sea descargada con 5 C) / Capacidad de descarga en el ciclo 1° (en el caso en que la celda de litio sea descargada con 0,05 C)] x 100

50 Las celdas de litio de los Ejemplos 5 a 8 presentan unas capacidades de alta tasa mejoradas en comparación con las de las celdas de litio de los Ejemplos Comparativos 4 a 6. En particular, las capacidades de alta tasa de las celdas de litio de los Ejemplos 7 y 8 se mejoraron aún más que las de las celdas de litio de los Ejemplos 5 y 6.

Se ha determinado que debido a que la lámina de cobre electrolítico tiene una resistencia a la tracción mejorada y

un porcentaje de elongación incrementado después del tratamiento con calor, y por tanto se ha mejorado la adhesión entre la capa de material activo y el colector de corriente y se ha reducido la resistencia interfacial entre la capa de material activo y el colector de corriente, las celdas de litio de los Ejemplos 5 a 8 tienen la característica de vida útil mejorada.

**5 Aplicabilidad industrial**

Según un aspecto de la presente invención, la nueva lámina de cobre electrolítico tiene una resistividad específica y un diámetro medio de grano de cristalita dentro de un rango uniforme, de modo que es posible conseguir una lámina de cobre electrolítico que tiene alta resistencia, se elonga considerablemente y es delgada.

10

15

20

25

30

35

## REIVINDICACIONES

- 1.- Una lámina de cobre electrolítico que tiene una resistividad específica de 1,68 a 1,72  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  y un diámetro medio de grano de cristalita calculado a partir del patrón de difracción de retrodispersión electrónica de 0,41 a 0,80  $\mu\text{m}$ .
- 5 2.- La lámina de cobre electrolítico de la reivindicación 1, en donde la lámina de cobre electrolítico tiene una distribución de tamaño de grano modal única que representa un pico en un diagrama de distribución de tamaño de grano obtenido a partir de un análisis de Patrón de Difracción de Electrodispersión Electrónica (EBSP) de la cristalita, y una Anchura Total a Altura Media (FWNH) del pico que puede ser menor de 0,7  $\mu\text{m}$ .
- 10 3.- La lámina de cobre electrolítico de la reivindicación 1, en donde la resistencia a la tracción a temperatura ambiente de la lámina de cobre electrolítico es de 539  $\text{N/mm}^2$  (55  $\text{kgf/mm}^2$ ) o mayor, estando la resistencia a la tracción a temperatura ambiente medida según se define en el Ejemplo 4 Evaluativo de la descripción.
- 4.- La lámina de cobre electrolítico de la reivindicación 1, en donde el porcentaje de elongación a temperatura ambiente de la lámina de cobre electrolítico es del 2,5% o mayor, estando el porcentaje de elongación a temperatura ambiente medido según se define en el Ejemplo 4 Evaluativo de la descripción.
- 15 5.- La lámina de cobre electrolítico de la reivindicación 1, en donde. en un espectro de XRD para un lado mate de la lámina de cobre electrolítico, un índice de orientación para una superficie (200) cristalina M(220) dividido por un índice de orientación para una superficie (111) cristalina M(111) es de 3,4 a 8,5, siendo el índice de orientación determinado según se describe en el Ejemplo 2 Evaluativo de la descripción.
- 20 6.- La lámina de cobre electrolítico de la reivindicación 1, en donde el espesor de la lámina de cobre electrolítico es de 6 a 35  $\mu\text{m}$ .
- 7.- Un colector de corriente que comprende la lámina de cobre electrolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 8.- Un electrodo negativo, que comprende:
- el colector de corriente de la reivindicación 7, y
- 25 una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente.
- 9.- El electrodo negativo de la reivindicación 8, en donde la capa de material activo de electrodo negativo incluye un material activo de electrodo negativo, un ligante, y un material conductor.
- 30 10.- El electrodo negativo de la reivindicación 8, en donde el material activo de electrodo negativo incluye uno o más seleccionados en el grupo consistente en un material a base de carbono, un metal aleable con litio, un óxido de metal de transición, y un óxido de metal no de transición.
- 11.- Una batería de litio, que comprende:
- el electrodo negativo de la reivindicación 8;
- un electrodo positivo, y
- 35 electrolito dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

[FIG. 1]

