

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 076**

51 Int. Cl.:

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

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/KR2015/002726**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015 WO15142101**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2015 E 15765955 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3121885**

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

30 Prioridad:

20.03.2014 KR 20140032933

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%)
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 2 720 076 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, necesita ser mejorada la adhesión con un material activo de electrodo. 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 alargada y muy resistente, que sea capaz de resistir un cambio de volumen y un fenómeno de calentamiento de la
- 20 batería de 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.

Técnica anterior

- 25 Documento JP 2002 216771 A (SUMITOMO METAL STEEL PROD), 2 de Agosto de 2002 (02-08-2002) – “Lámina de metal electrolítico para colector de electrodo negativo secundario de batería y su producción”.

Problema técnico

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

- 30 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.

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.

Solución técnica

- 35 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una lámina de cobre electrolítico, obtenida por tratamiento con calor durante una hora a 200 °C, de una lámina de cobre fabricada mediante electrolisis, teniendo la lámina de cobre electrolítico una resistividad específica de 1,68 a 1,72 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, y un diámetro medio de grano de cristalita de 1,0 a 1,5 μm , según se calcula a partir de un patrón de difracción de retrodispersión electrónica, en
- 40 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 donde la Anchura Total a Media Altura (FWHM) del pico es de 0,8 a 1,5 μm .

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

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.

Efecto ventajoso

- 5 Según un aspecto de la presente invención, la nueva lámina de cobre electrolítico tratada con calor tiene un diámetro medio de grano incrementado, de modo que es posible lograr que la lámina de cobre electrolítico tenga resistencia a la tracción uniforme, se elongue considerablemente, y sea delgada.

Descripción de los dibujos

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

10

Mejor modo

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.

- 15 Una lámina de cobre electrolítico según la reivindicación 1 es una lámina de cobre obtenida mediante tratamiento con calor, durante una hora a 200 °C, de una lámina de cobre fabricada mediante electrolisis,

teniendo la lámina de cobre electrolítico una resistividad específica de 1,68 a 1,72 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ y un diámetro medio de grano de cristalita de 1,0 a 1,5 μm , en donde la lámina de cobre electrolítico tiene,

- 20 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 Retrodispersión Electrónica (EBSP) de la cristalita, y una Anchura Total a Altura Media (FWHM) del pico que es de 0,8 a 1,5 μm .

- 25 La lámina de cobre electrolítico tratada con calor 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 tratada con calor puede proporcionar una resistencia a la tracción uniforme y un porcentaje de elongación incrementado. En particular, la lámina de cobre electrolítico tratada con calor tiene un porcentaje de elongación incrementado en virtud del tratamiento con calor, de modo que una batería de litio puede aceptar de manera más efectiva un cambio de volumen durante la carga/descarga de una capa de material activo de electrodo.

- 30 Cuando la resistividad específica de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor supera 1,72 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, se reduce el porcentaje de elongación, 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 tratada con calor es menor de 1,68 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, se puede degradar la resistencia a la tracción.

- 35 Un diámetro medio de grano de la cristalita de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor corresponde a un rango de 1,0 a 1,5 μm , de modo que la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede tener un porcentaje de elongación excelente. Por ejemplo, un diámetro medio de grano de la cristalita de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede ser de 1,1 μm a 1,5 μm . Por ejemplo, un diámetro medio de grano de la cristalita de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede ser de 1,2 μm a 1,5 μm . Cuando el diámetro medio de grano de la cristalita de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor es de 1,0 μm o menos, se puede reducir el porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor, y cuando el diámetro medio de grano de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor supera 1,5 μm , la lámina de cobre electrolítico se debilita, de modo que se puede generar un agrietamiento durante el proceso de carga/descarga de la batería de litio.

- 40 La lámina de cobre electrolítico tratada con calor tiene una distribución de tamaño de grano modal única de la cristalita, que representa un pico en un diagrama de distribución de tamaño de grano de la cristalita, y una Anchura Total a Altura Media (FWHM) del pico que es de 0,8 a 1,5 μm .

- 45 En particular, la lámina de cobre electrolítico tratada con calor 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 es de 0,8 μm o más, de modo que la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede tener un porcentaje de elongación uniforme. Cuando la FWHM del pico de la lámina de cobre electrolítico supera 1,5 μm o más, se puede degradar

excesivamente la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor.

- La resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede ser de 196 N/mm² (20 kgf/mm²) o mayor. Por ejemplo, la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede ser de 245 N/mm² (25 kgf/mm²) o mayor. Por ejemplo, la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede ser de 294 N/mm² (30 kgf/mm²) o mayor. La resistencia a la tracción se mide a temperatura ambiente (25 °C). Cuando la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor es menor de 196 N/mm² (20kgf/mm²), la resistencia mecánica de la lámina de cobre se degrada excesivamente, de modo que la maleabilidad se puede degradar.
- La rugosidad superficial Rz de un lado mate de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede ser de 1,2 a 1,7 µm. Por ejemplo, la rugosidad superficial Rz del lado mate de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 1,3 a 1,7 µm. Por ejemplo, la rugosidad superficial Rz del lado mate de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 1,5 a 1,7 µm.
- Cuando la rugosidad superficial Rz del lado mate es de 1,2 µm 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.
- Cuando la rugosidad superficial Rz del lado mate excede de 1,7 µm, el espesor de la capa de material activo de electrodo negativo se convierte en no uniforme, y la batería de litio se carga/descarga de manera no uniforme, de modo que se puede degradar la característica de vida útil de la batería de litio.
- La rugosidad superficial Ra de un lado mate de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede ser de 0,18 a 0,3 µm. Por ejemplo, la rugosidad superficial Ra del lado mate de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,18 a 0,28 µm. Por ejemplo, la rugosidad superficial Ra del lado mate de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,18 a 0,26 µm.
- Cuando la rugosidad superficial Ra del lado mate es de 0,18 µm 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.
- Cuando la rugosidad superficial Ra del lado mate excede de 0,3 µm, el espesor de la capa de material activo de electrodo negativo puede resultar 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.
- Un lado brillante de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede tener una rugosidad superficial similar a la del lado mate de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor. 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,
- En la lámina de cobre electrolítico tratada con calor, la diferencia entre la rugosidad superficial Rz del lado mate y la rugosidad superficial Rz del lado brillante puede ser de 0,5 µm 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 0,4 µm 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 0,3 µm o menos.
- Un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede ser del 14% o mayor. Es decir, la lámina de cobre electrolítico tratada con calor puede tener un alto porcentaje de elongación, que sea del 14% o mayor. Por ejemplo, un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor 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 14% al 30%. Por ejemplo, un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico puede ser del 15% al 30%. Por ejemplo, un porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico puede ser del 18% al 30%. La lámina de cobre electrolítico tratada con calor tiene un alto porcentaje de elongación del 14% o mayor, de modo que una batería de litio puede aceptar de forma efectiva un cambio de volumen de un material activo. Cuando el porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor es menor que el 14%, 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.
- El tratamiento con calor se realiza a una temperatura de 200 °C durante 1 hora. El porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico puede ser mejorado mediante el tratamiento con calor.

En un espectro de Difracción por Rayos X (XRD) para la superficie mate de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor, una relación $I(220)/I(111)$ es que una relación de resistencia ($1(220)$) de un pico de difracción para una superficie (220) cristalina respecto a una resistencia ($1(111)$) de un pico de difracción para una superficie (111) cristalina, puede ser de 0,7 a 1,5.

Por ejemplo, el espectro de XRD para la superficie extraída, un pico de difracción para la superficie (111) cristalina se representa con un ángulo de difracción (2θ) 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 (2θ) de $74,1^\circ \pm 1,0^\circ$, y la relación de resistencia $I(220)/I(111)$ de los mismos puede ser de 0,7 a 1,4. Por ejemplo, una relación de resistencia $I(220)/I(111)$ en la lámina de cobre electrolítico puede ser de 0,7 a 1,3. Dentro del rango de la relación de resistencia 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 como colector de corriente.

En el espectro de XRD para el lado mate de la lámina de cobre electrolítico tratada con calor, $M(220)/M(111)$ 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 que es de 3,5 a 8,0. El índice de orientación es un valor obtenido al dividir la resistencia de 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 μm o menos. Por ejemplo, un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 6 μm a 35 μm . Por ejemplo, un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 6 μm a 25 μm . Por ejemplo, un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 6 μm a 20 μm . Por ejemplo, un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 6 μm a 18 μm . Por ejemplo, un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 6 μm a 15 μm . Por ejemplo, un espesor de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 6 μm a 12 μm . Se puede mejorar una característica de la batería dentro del espesor de la lámina de cobre electrolítico.

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.

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.

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 se realiza mediante un tratamiento de electrodo negativo. Además, el tratamiento con cromato puede ser llevado a cabo sobre un tratamiento anticorrosión, y por lo tanto, se puede mejorar además la propiedad de resistencia a la humedad y resistencia al calor.

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, 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 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. Por ejemplo, el colector de corriente puede ser un colector de corriente para una batería de litio.

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.

El material activo de electrodo negativo en el electrodo negativo puede incluir uno más de los seleccionados en el grupo consistente en 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.

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.

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.

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.

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 SnO_2 y SiO_x ($0 < x < 2$).

En particular, el material activo de electrodo negativo puede ser uno o más de los seleccionados en el grupo consistente en Si, Sn, Pb, Ge, Al, SiO_x ($0 < x \leq 2$), SnO_y ($0 < y \leq 2$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 , 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.

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 grafito artificial sin forma, en forma de placa, en forma de escama, en forma globular, o en forma de fibra, 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.

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 clase o varias clases de materiales conductores tal como los derivados de polifenileno, pero el material conductor no limita a lo anterior 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.

Como ligante, se puede usar un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno, polivinilidenofluoruro (PVDF), poliácilonitrilo, 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.

Como solvente, se puede usar N-metil pirrolidona, 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 de material activo de electrodo negativo, de material conductor, de ligante y de 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 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 electro 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 placa de electrodo positivo.

- 15 El material activo de electrodo positivo puede incluir uno o más de los seleccionados en el grupo consistente en óxido de litio y cobalto, óxido de litio níquel cobalto y manganeso, 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 lo anterior, y se pueden usar todos los materiales activos de electrodo positivo utilizables en el estado de la técnica.

- 20 Por ejemplo, se puede usar LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x = 1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 5, 0 \leq y \leq 0,5$), LiFeO_2 , V_2O_5 , TiS y MoS .

- 25 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.

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

- 30 Se puede usar en general un separador 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 fabricado, por ejemplo, mediante el método siguiente.

- 35 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 vinilidenofluoruro/hexafluoropropileno, polivinilidenofluoruro (PVDF), poliácilonitrilo, polimetilmetacrilato, o una combinación de los mismos

A continuación se prepara el electrolito.

- 45 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, carbonato de butileno, dimetil carbonato, dietil carbonato, metiltil carbonato, metilpropil carbonato, etilpropil

carbonato, metilisopropil carbonato, dipropil carbonato, dibutil carbonato, benzonitrilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, γ -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,.

- 5 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 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , 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), LiCl , 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 batería de película delgada. La batería de litio puede ser una batería de ion litio.

- 15 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 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 laminan para formar un paquete de batería, y el paquete de batería puede ser usado para 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 de vida útil, de modo que la batería de litio resulta adecuada para un Vehículo Eléctrico (EV). Por ejemplo, la batería de litio es adecuada para un vehículo híbrido, tal como un Vehículo Eléctrico Híbrido Enchufable (PHEV).

- 25 La temperatura del electrolito de cobre usado en la fabricación de la lámina de cobre electrolítico puede ser de 30 a 60 °C, 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/dm², 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/dm².

- 35 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 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 electrodepositado puede ser fabricada mediante el suministro de electrolito de cobre entre una superficie de electrodo negativo y una superficie de electrodo positivo sobre una superficie curva de titanio de un tambor giratorio de titanio, y electrolizando el electrolito de cobre, extrayendo la lámina de cobre electrodepositado sobre la superficie de electrodo negativo, y arrollando de forma continua el cobre electrodepositado 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 cm² 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.

Para el movimiento suave de iones de Cu^{2+} , se realizó un chapeado con una densidad de corriente de 40 a 70

A/dm², y se fabricó la lámina de cobre electrolítico de modo que tuviera un espesor de 12 µm. La temperatura del baño de chapeado fue de 50 °C.

La composición básica del electrolito de cobre es como sigue:

CuSO₄ • 5H₂O: 200~400 g/l

5 H₂SO₄: 50~140 g/l

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 añadidos en la Tabla 1 que sigue. En la Tabla 1 que sigue, ppm significa la misma concentración que mg/l. La lámina de cobre electrolítico fabricada fue tratada con calor en un horno a 200 °C durante 1 hora.

10 Tabla 1

	CuSO ₄ •5H ₂ O [g/l]	H ₂ SO ₄ [g/l]	Agente 1 de adición [ppm]	Agente 2 de adición [ppm]	Densidad de corriente [A/dm ²]
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

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.

15 Fabricación del electrodo negativo y batería de litio

Ejemplo 5

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 como que la relación de peso del 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 tratada con calor 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 LiPF₆ disuelto en un 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 6, 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), resistividad específica, y concentración

35 Se midieron los EBSPs de las láminas de cobre electrolítico tratadas con calor de los Ejemplos 1 a 4, y de los Ejemplos Comparativos 1 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

Tabla 2

	Diámetro medio de grano (μm)	FWHM de pico de distribución de tamaño de grano (μm)	Resistividad específica ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Ejemplo 1	1,36	0,98	1,69
Ejemplo 2	1,34	0,86	1,72
Ejemplo 3	1,16	1,04	1,72
Ejemplo 4	1,04	0,89	1,68
Ejemplo Comparativo 1	1,54	0,78	1,74
Ejemplo Comparativo 2	1,57	0,79	1,76
Ejemplo Comparativo 3	1,59	0,75	1,75

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 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, los diámetros medios de grano de las cristalitas fueron de 1,0 a 1,5 μm , y las anchuras totales a altura media del pico de distribución de tamaño de grano de cristalita fueron de 0,8 a 1,5 μm , pero las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos Comparativos llegaron más allá de esos rangos.

10

Ejemplo 2 evaluativo: experimento de XRD

Se midieron los espectros XRD de los lados mate de las láminas de cobre electrolítico tratadas con calor 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 y 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.

15

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 tratadas con calor 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).

20

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

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

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

$$\text{M}(111) = \text{IR}(111) / \text{IFR}(111)$$

25

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

Se midió $\text{M}(220)/\text{M}(111)$ que es una relación entre un índice de orientación ($\text{M}(220)$) para la superficie (220) cristalina y un índice de orientación ($\text{M}(111)$) 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.

30

Ejemplo 3 evaluativo: Medición de la resistencia a la tracción y porcentaje de elongación

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 tratadas con calor 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

35

5 mencionado como porcentaje de elongación a temperatura ambiente. La temperatura de medición de la resistencia a la tracción después del tratamiento con calor a alta temperatura y el porcentaje de elongación después del tratamiento con calor a alta temperatura, es de 25 °C.

La resistencia a la tracción después del tratamiento con calor a alta temperatura 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:

Tabla 3 (1kgf = 9,8 N/mm²)

	Resistencia a la tracción tras el tratamiento con calor a alta temperatura [kgf/mm ²]	Porcentaje de elongación tras el tratamiento con calor a alta temperatura (%)	I(2220)/I(111)	M(220)/M(111)
Ejemplo 1	27	14,02	1,03	5,14
Ejemplo 2	27,2	14,0	0,68	3,40
Ejemplo 3	27,6	18,1	1,23	6,15
Ejemplo 4	26,8	18,6	1,69	8,48
Ejemplo Comparativo 1	25,2	12,7	2,2	8,77
Ejemplo Comparativo 2	25,4	12,9	2,14	8,67
Ejemplo Comparativo 3	26,5	13,4	2,23	9,66

10 Según se ha representado en la Tabla 3, en las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos 1 a 4, la resistencia a la tracción después del tratamiento con calor a alta temperatura fue de 196 N/mm² (20 kgf/mm²) o mayor, y los porcentajes de elongación después del tratamiento con calor a alta temperatura fueron del 14% o más, pero las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos Comparativos llegaron más allá de esos rangos.

15 Además, I(220)/I(111) de las láminas de cobre electrolítico tratadas con calor de los Ejemplos 1 a 4 fue de 0,7 a 1,5, y M(220)/M(111) de las láminas de cobre electrolítico tratadas con calor de los Ejemplos 1 a 4 fue de 3,5 a 8,0, pero las láminas de cobre electrolítico de los Ejemplos Comparativos llegaron más allá de esos rangos.

Es decir, las láminas de cobre electrolítico después del tratamiento con calor de los Ejemplos 1 a 4 tuvieron una resistencia a la tracción mejorada y unos porcentajes de elongación aumentados.

20 Cuando la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico es menor de 196 N/mm² (20 kgf/mm²) después del tratamiento con calor a alta temperatura, 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.

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

25 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.

30 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).

35 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 una temperatura alta de 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

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

5 Como resultado del experimento, las celdas de litio de los Ejemplos 5 a 8 presentaron una característica mejorada de vida útil a alta temperatura (tasa 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.

10 Se ha determinado que, puesto que la lámina de cobre electrolítico tratada con calor tiene una resistencia a la tracción mejorada y un porcentaje de elongación incrementado, 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 5 evaluativo: Experimento de carga/descarga de alta tasa

15 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 una temperatura ambiente de 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.

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

Ecuación 2

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

25 Como resultado del experimento, las celdas de litio de los Ejemplos 5 a 8 presentan una capacidad de alta tasa mejorada debido a que se elimina la reducción de capacidad a una alta tasa de tasa 5 C, en comparación con las celdas de litio de los Ejemplos Comparativos 4 a 6. En particular, las características de vida útil 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.

30 Se ha determinado que debido a que la lámina de cobre electrolítico tratada con calor tiene una resistencia a la tracción mejorada y un porcentaje de elongación incrementado, 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.

Aplicabilidad industrial

Un aspecto de la presente invención proporciona una nueva lámina de cobre electrolítico.

35 Otro aspecto de la presente invención proporciona un colector de corriente formado con la lámina de cobre electrolítico.

Otro aspecto a la presente invención proporciona un electrodo negativo que incluye el colector de corriente.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería de litio que incluye el electrodo negativo.

40

45

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una lámina de cobre electrolítico obtenida mediante tratamiento con calor durante una hora a 200 °C de una lámina de cobre fabricada mediante electrolisis, teniendo la lámina de cobre electrolítico una resistividad específica de 1,68 a 1,72 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ y un diámetro medio de grano de cristalita de 1,0 a 1,5 μm , calculado a partir del patrón de difracción de retrodispersión electrónica, 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 donde la Anchura Total a Altura Media (FWHM) del pico es de 0,8 a 1,5 μm .
- 10 2.- La lámina de cobre electrolítico de la reivindicación 1, en donde la resistencia a la tracción de la lámina de cobre electrolítico es de 196 N/mm² (20 kgf/mm²) o más, medida según el Ejemplo 3 evaluativo.
- 3.- La lámina de cobre electrolítico de la reivindicación 1, en donde el porcentaje de elongación de la lámina de cobre electrolítico es del 14% medido según el Ejemplo 3 evaluativo.
- 15 4.- 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 3,5 a 8,0, siendo el índice de orientación determinado según el Ejemplo 2 evaluativo.
- 5.- La lámina de cobre electrolítico de la reivindicación 1, en donde el espesor de la lámina de cobre electrolítico es de 6 a 35 μm .
- 20 6.- Un colector de corriente que comprende la lámina de cobre electrolítico de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5.
- 7.- Un electrodo negativo, que comprende:
el colector de corriente de la reivindicación 6, y
una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente.
- 25 8.- El electrodo negativo de la reivindicación 7, en donde la capa de material activo de electrodo negativo incluye un material activo de electrodo negativo, un ligante, y un material conductor.
- 9.- El electrodo negativo de la reivindicación 7, 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.
- 30 10.- Una batería de litio, que comprende:
el electrodo negativo de la reivindicación 7;
un electrodo positivo, y
electrolito dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

35

40

[FIG. 1]

