

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 968**

51 Int. Cl.:

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2019** **PCT/KR2019/006902**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2019** **WO19235890**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2019** **E 19814256 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024** **EP 3770997**

54 Título: **Suspensión de electrodo negativo para batería secundaria de litio y método de preparación de la misma**

30 Prioridad:

08.06.2018 KR 20180066079

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

02.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, DONG HYUN;
YOO, HOUNG SIK y
CHOI, HYEON

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 974 968 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

Suspensión de electrodo negativo para batería secundaria de litio y método de preparación de la misma

5 **Campo técnico****Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

10 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0066079, presentada el 8 de junio de 2018 ante la Oficina de Propiedad Intelectual de Corea.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a una suspensión de electrodo negativo para una batería secundaria de litio y a un método de preparación de la misma, y más particularmente a una suspensión acuosa de electrodo negativo que tiene un alto contenido de sólidos que aborda un problema de viscosidad aumentada de una suspensión acuosa de electrodo negativo que incluye óxido de litio-titanio (LTO), y a un método de preparación de la misma.

Antecedentes de la técnica

20 En consonancia con el aumento del desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía está aumentando rápidamente, y entre estas baterías secundarias, las baterías secundarias de litio que tienen una alta densidad de energía, una alta tensión de funcionamiento, una duración de la vida útil por ciclo prolongada y una baja tasa de autodescarga están disponibles comercialmente y se usan ampliamente.

25 Además, a medida que ha aumentado recientemente el interés por los problemas medioambientales, se ha realizado activamente investigación sobre vehículos eléctricos (EV), vehículos eléctricos híbridos (HEV) y similares que pueden sustituir a los vehículos que usan combustibles fósiles, tales como los vehículos de gasolina y los vehículos de diésel, que son una de las principales causas de la contaminación del aire.

30 Como fuentes de energía de estos EV, HEV y similares, se usan baterías secundarias de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) o baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía, alta tensión de descarga y alta estabilidad de salida. En el caso de que se use una batería secundaria de litio en los EV, se requiere un uso prolongado durante 35 10 años o más en condiciones rigurosas, además de una alta densidad de energía y un alto rendimiento en poco tiempo y, por tanto, se requieren necesariamente una mayor seguridad y características de vida útil a largo plazo superiores a las de las pequeñas baterías secundarias de litio existentes. Además, las baterías secundarias usadas en los EV, HEV y similares requieren excelentes características de tasa y excelentes características de potencia según las condiciones de funcionamiento de los vehículos.

40 Como materiales activos de las baterías secundarias de litio, recientemente han llamado la atención los óxidos de litio-titanio que tienen un alto potencial de intercalación/desintercalación de Li. Estos óxidos de litio-titanio son ventajosos en cuanto a una excelente carga rápida o un excelente rendimiento a baja temperatura, ya que el metal de Li no se deposita a un potencial de intercalación/desintercalación de Li. Sin embargo, los propios óxidos de litio-titanio tienen una baja conductividad eléctrica y una velocidad de difusión de iones de Li lenta en comparación con 45 materiales de carbono tales como el grafito y, por tanto, existe la necesidad de disminuir el tamaño de partícula de los mismos para obtener sustancialmente un rendimiento alto, pero en este caso, existe el problema de una viscosidad aumentada de una suspensión de electrodo negativo que incluye el óxido de litio-titanio. Además, para abordar el problema de viscosidad de la suspensión de electrodo negativo, es necesario reducir el contenido de 50 sólidos de la suspensión de electrodo negativo, lo que da como resultado una capacidad reducida de la batería.

Un problema de viscosidad de este tipo de la suspensión de electrodo negativo empeora en suspensiones de electrodo negativo que incluyen disolventes acuosos, en comparación con suspensiones de electrodo negativo que incluyen disolventes no acuosos, pero teniendo en cuenta la necesidad de proteger el medioambiente y reducir los 55 costes de fabricación, se necesitan esfuerzos continuos para aplicar un disolvente acuoso a una suspensión de electrodo negativo.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar una suspensión de electrodo negativo que tenga un alto contenido de sólidos y tenga una viscosidad apropiada para formar de manera apropiada una capa de material activo de electrodo 60 negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo, en la que la suspensión de electrodo negativo sea una suspensión acuosa de electrodo negativo que incluya óxido de litio-titanio.

Divulgación**Problema técnico**

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar una suspensión de electrodo negativo que tenga un alto contenido de sólidos y que presente una viscosidad apropiada.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de preparación de la suspensión de electrodo negativo descrita anteriormente.

10 Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluya la suspensión de electrodo negativo descrita anteriormente y una batería secundaria de litio que incluya el electrodo negativo.

15 Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una suspensión de electrodo negativo según la reivindicación 1.

20 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método (tal como se especifica en la reivindicación 7) de preparación de la suspensión de electrodo negativo según la reivindicación 1.

Según todavía otro aspecto de la presente invención, se proporcionan un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye la suspensión de electrodo negativo y una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo.

Efectos ventajosos

30 Una suspensión de electrodo negativo según la presente invención puede lograr una gran cantidad de carga de electrodo negativo debido a un alto contenido de sólidos de la misma y también presenta una viscosidad apropiada y, por tanto, puede abordar problemas en los procedimientos de fabricación de electrodos negativos debido a la alta viscosidad de las suspensiones acuosas de electrodo negativo que incluyen óxido de litio-titanio (LTO).

Mejor modo de llevar a cabo la invención

35 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle para ayudar a comprender la presente invención.

Suspensión de electrodo negativo

40 Una suspensión de electrodo negativo según la presente invención, que es una suspensión acuosa de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, incluye óxido de litio-titanio (LTO), un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico, un aglutinante y un disolvente acuoso, según la reivindicación 1.

45 El óxido de litio-titanio (LTO) incluido en la suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención puede estar en forma de una partícula secundaria formada por aglomeración de partículas primarias que incluyen el óxido de litio-titanio.

50 Las partículas primarias pueden ser partículas de tamaño nanométrico, y tales partículas de tamaño nanométrico aumentan la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo más allá de un nivel apropiado cuando se incluyen en la suspensión de electrodo negativo, y también son susceptibles a la humedad, de modo que, cuando se exponen al aire, las partículas de tamaño nanométrico adsorben una gran cantidad de humedad sobre las superficies de las partículas y, por tanto, pueden deteriorar la procesabilidad de fabricación de electrodos y las características de la batería. Por tanto, la suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención puede incluir el óxido de litio-titanio, que está en forma de una partícula secundaria formada por la aglomeración de partículas primarias.

60 El óxido de litio-titanio tiene una estructura cristalina estable, un pequeño cambio de volumen según la carga y descarga, excelentes características de ciclo y un alto potencial redox que da como resultado una cantidad absoluta reducida de formación de película de interfase sólido-electrolito (SEI) y la consiguiente disminución en la resistencia interna y, por tanto, pueden mejorarse la capacidad de tasa y las características a alta corriente. Además, el propio LTO es capaz de participar en la reacción como un sitio redox y, por tanto, puede minimizar una disminución en la capacidad de la batería.

65 Las partículas secundarias pueden tener un diámetro de partícula medio (D_{50}) de 0,01 μm a 1 μm , particularmente de 0,1 μm a 0,95 μm , más particularmente de 0,3 μm a 0,9 μm .

Cuando el diámetro de partícula medio (D_{50}) de las partículas secundarias del óxido de litio-titanio está dentro del intervalo anterior, el área de superficie específica aumenta relativamente según el pequeño tamaño de partícula, y la distancia de movimiento de los iones de litio puede acortarse para aumentar de ese modo la velocidad de difusión de los mismos y, por tanto, una batería secundaria de litio que incluye el óxido de litio-titanio puede presentar un alto rendimiento. Cuando el diámetro de partícula medio (D_{50}) de las partículas secundarias del óxido de litio-titanio es menor del intervalo anterior, se aumenta la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo por encima de un nivel apropiado, se requiere un disolvente adicional de modo que la suspensión de electrodo negativo pueda tener un contenido de sólidos reducido. Cuando el diámetro de partícula medio (D_{50}) de las partículas secundarias del óxido de litio-titanio es mayor del intervalo anterior, puede resultar imposible para las partículas de óxido de litio-titanio garantizar un nivel apropiado de área de superficie específica y puede aumentar la distancia de movimiento de los iones de litio, dando como resultado un rendimiento reducido de una batería secundaria de litio que incluye el óxido de litio-titanio.

El término "partículas primarias" tal como se usa en la presente memoria descriptiva se refiere a partículas originales cuando un tipo diferente de partículas se forman a partir de determinadas partículas, y una pluralidad de partículas primarias pueden aglomerarse, unirse o ensamblarse para formar de ese modo una partícula secundaria.

El término "partícula secundaria" tal como se usa en la presente invención se refiere a una partícula físicamente distinguible con un gran tamaño, que se forma por aglomeración, unión o ensamblado de partículas primarias individuales.

El óxido de litio-titanio puede tener un área de superficie específica de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ a $50 \text{ m}^2/\text{g}$, particularmente de $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, más particularmente de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, en el que el área de superficie específica se mide usando un método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Cuando el área de superficie específica del óxido de litio-titanio está dentro del intervalo anterior, puede compensarse la baja conductividad eléctrica del óxido de litio-titanio y pueden compensarse los problemas de bajo rendimiento de una batería secundaria de litio debido a una lenta velocidad de difusión de los iones de litio.

En la presente invención, el diámetro de partícula medio (D_{50}) puede definirse como el diámetro de partícula al 50 % de la distribución de tamaño de partícula. El diámetro de partícula medio puede medirse usando, por ejemplo, un método de difracción láser o una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) sin limitarse a los mismos. Cuando se usa el método de difracción láser, es posible medir generalmente un tamaño de partícula desde submicrómetros hasta aproximadamente varios milímetros, y pueden obtenerse alta reproducibilidad y alta resolución.

Por ejemplo, el óxido de litio-titanio puede estar representado por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



en la que, en la fórmula 1, $0,5 \leq x \leq 3$ y $1 \leq y \leq 2,5$, particularmente $0,8 \leq x \leq 2,8$ y $1,3 \leq y \leq 2,3$. Específicamente, el óxido de litio-titanio puede ser, por ejemplo, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en $\text{Li}_{0,8}\text{Ti}_{2,2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{2,67}\text{Ti}_{1,33}\text{O}_4$, LiTi_2O_4 , $\text{Li}_{1,33}\text{Ti}_{1,67}\text{O}_4$ y $\text{Li}_{1,14}\text{Ti}_{1,71}\text{O}_4$ o una mezcla de dos o más de estos materiales, pero la presente invención no se limita a los mismos.

El dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico incluye una estructura de ácido carboxílico en la estructura molecular del mismo, y la estructura de ácido carboxílico permite al óxido de litio-titanio dispersarse de manera apropiada en el disolvente acuoso y, por tanto, pueden abordarse los problemas de viscosidad aumentada de las suspensiones acuosas de electrodo negativo que incluyen óxido de litio-titanio (LTO) como material activo de electrodo negativo. Además, puesto que puede disminuirse la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo, la suspensión de electrodo negativo puede tener un contenido de sólidos aumentado.

Para este fin, la suspensión de electrodo negativo según la presente invención incluye un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico que satisface un determinado intervalo de peso molecular promedio en peso (M_w) en una determinada cantidad con respecto a la cantidad del óxido de litio-titanio.

El dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico puede tener un peso molecular promedio en peso (M_w) de 2.500 g/mol a 500.000 g/mol , particularmente de 3.000 g/mol a 500.000 g/mol y según la invención de 3.000 g/mol a 250.000 g/mol . Cuando el peso molecular promedio en peso (M_w) del dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico satisface el intervalo anterior, puede suprimirse la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo y puede suprimirse un aumento en el tamaño (engrosamiento) de las partículas de suspensión incluidas en la suspensión de electrodo negativo.

Además, la suspensión de electrodo negativo puede incluir el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico

en una cantidad de 1,5 partes en peso a 20 partes en peso, particularmente de 2 partes en peso a 15 partes en peso y según la invención de 2 partes en peso a 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del óxido de litio-titanio. La cantidad del dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico incluido en la suspensión de electrodo negativo puede determinarse en proporción a la cantidad del óxido de litio-titanio. Cuando se satisface el intervalo de cantidad anterior, puede suprimirse la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo y puede suprimirse un aumento en el tamaño de las partículas de suspensión incluidas en la suspensión de electrodo negativo. Cuando el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico se incluye en una cantidad que supera una determinada cantidad, es difícil anticipar un efecto de mejora de la dispersibilidad adicional, y el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico representa la fracción de sólidos en una cantidad mayor de la necesaria y, por tanto, puede resultar difícil garantizar la capacidad de la batería.

La suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención satisface tanto los intervalos del peso molecular promedio en peso como de la cantidad del dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico y, por tanto, puede suprimirse un aumento en el tamaño de las partículas de suspensión incluidas en la suspensión de electrodo negativo y puede reducirse el tamaño de las partículas de suspensión incluidas en la suspensión de electrodo negativo. Particularmente, en la suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención, el óxido de litio-titanio incluido en la suspensión de electrodo negativo se dispersa de manera uniforme sin aglomeración y, por tanto, puede reducirse el diámetro de partícula del óxido de litio-titanio incluido en la suspensión de electrodo negativo.

El dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico no está particularmente limitado siempre que contenga ácido carboxílico en la cadena polimérica y satisfaga el intervalo de peso molecular anterior, y es un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico que contiene, en la cadena polimérica, unidades de repetición derivadas de cualquiera de ácido acrílico y ácido maleico, particularmente uno o más seleccionados del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), un copolímero de poli(ácido acrílico-ácido maleico), un copolímero de poli(ácido maleico-estireno) y un copolímero de poli(ácido maleico-vinil éter), y más particularmente uno o más seleccionados del grupo que consiste en poli(ácido acrílico) y un copolímero de poli(ácido acrílico-ácido maleico).

Cuando la suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención incluye el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico descrito anteriormente, puede presentarse un efecto de mejora de la dispersibilidad adicional, pero cuando el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico contiene el ácido carboxílico en forma de sal, resulta difícil anticipar un efecto de mejora de la dispersibilidad adicional.

El aglutinante no está particularmente limitado siempre que sea un aglutinante usado habitualmente en la preparación de una suspensión de electrodo negativo, y pueden ser, por ejemplo, diversas clases de polímeros aglutinantes tales como un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), carboximetilcelulosa (CMC), poli(alcohol vinílico), almidón, hidroxipropilcelulosa, diacetilcelulosa, poli(cloruro de vinilo), celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, poli(ácido acrílico), monómeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonados, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado y diversos copolímeros.

La cantidad del aglutinante puede ser del 20 % en peso o menos, particularmente en el intervalo del 0,1 % en peso al 10 % en peso, más particularmente en el intervalo del 0,1 % en peso al 4 % en peso, con respecto al peso total de sólidos de la suspensión de electrodo negativo.

El disolvente acuoso puede incluir, particularmente, agua, y puede incluirse en una cantidad que es suficiente para dispersar el óxido de litio-titanio, el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico, otros aditivos que pueden usarse adicionalmente, y similares, y permite que una composición de suspensión de electrodo negativo tenga una viscosidad apropiada teniendo en cuenta la capacidad de recubrimiento y similares de la suspensión de electrodo negativo.

Tal como se describió anteriormente, la suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención tiene una viscosidad relativamente baja debido al aumento suprimido de la viscosidad y, por tanto, puede tener un alto contenido de sólidos.

Por consiguiente, la suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención puede tener un contenido de sólidos del 45 % en peso o más, particularmente del 50 % en peso o más, más particularmente del 52 % en peso o más. Mientras tanto, el límite superior del contenido de sólidos puede ser del 90 % en peso, particularmente del 87 % en peso, más particularmente del 85 % en peso. Puesto que la suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención tiene un alto contenido de sólidos con el intervalo anterior, aumenta relativamente la capacidad de la batería. Además, cuando se fabrica un electrodo negativo usando la suspensión de electrodo negativo, la velocidad de laminación puede reducirse para disminuir de ese modo la diferencia de grosor antes/después de secar y laminar la suspensión de electrodo negativo y, por consiguiente, puede reducirse el daño a los componentes en el interior de la suspensión de electrodo negativo, incluyendo un material activo de electrodo negativo, dando como resultado un rendimiento de la batería relativamente mejorado.

La suspensión de electrodo negativo según la presente invención puede tener una viscosidad de 4,4 Pa·s o menos, particularmente en el intervalo de 0,05 Pa·s a 4 Pa·s, más particularmente en el intervalo de 0,1 Pa·s a 4 Pa·s, a 25 °C.

La suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención puede presentar una viscosidad relativamente baja a pesar de un alto contenido de sólidos. Por ejemplo, la suspensión de electrodo negativo puede tener una viscosidad de 4,4 Pa·s o menos a 25 °C cuando se incluye el 45 % en peso o más del óxido de litio-titanio. Particularmente, la suspensión de electrodo negativo puede tener una viscosidad de 4,4 Pa·s o menos a 25 °C cuando se incluye el 50 % en peso o más del óxido de litio-titanio, y más particularmente, la suspensión de electrodo negativo puede tener una viscosidad de 4,4 Pa·s o menos a 25 °C cuando se incluye el 52 % en peso o más del óxido de litio-titanio.

La suspensión de electrodo negativo según la presente invención puede satisfacer el intervalo de contenido de sólidos descrito anteriormente y el intervalo de viscosidad descrito anteriormente. El hecho de que la suspensión de electrodo negativo según la presente invención tenga baja viscosidad tal como se describió anteriormente en el intervalo de contenido de sólidos descrito anteriormente sugiere la posibilidad de aumentar adicionalmente el contenido de sólidos incluidos en la suspensión de electrodo negativo.

Es decir, puesto que puede suprimirse el aumento de la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo según la presente invención, la suspensión de electrodo negativo puede aumentar relativamente el porcentaje de sólidos, en comparación con las suspensiones de electrodo negativo generales que incluyen óxido de litio-titanio. Es decir, puesto que la suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención incluye el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) dentro de un intervalo específico en una determinada cantidad en proporción a la cantidad del óxido de litio-titanio, puede suprimirse el aumento de la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo y, por tanto, la suspensión de electrodo negativo puede tener una viscosidad más baja que la predicha según el contenido de sólidos incluidos en la suspensión de electrodo negativo y, por consiguiente, puede aumentarse el contenido de sólidos usando un método de incluir el óxido de litio-titanio en una cantidad adicional, aumentando de ese modo la cantidad de carga de electrodo negativo.

La suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención puede tener un contenido de sólidos del límite inferior o más y, por tanto, puede presentarse el efecto de una cantidad de carga de electrodo negativo aumentada debido al alto contenido de sólidos. Cuando el contenido de sólidos supera el límite superior, puede producirse el engrosamiento de las partículas de la suspensión de electrodo negativo, y particularmente se aumenta la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo más allá de un nivel apropiado y, por tanto, puede deteriorarse la procesabilidad durante la fabricación del electrodo negativo.

Además, puesto que la suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención satisface la viscosidad dentro del intervalo descrito anteriormente, puede aumentarse adicionalmente de manera apropiada el contenido de sólidos según sea necesario.

Mientras tanto, el diámetro de partícula medio (D_{50}) de las partículas incluidas en la suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención, es decir, el diámetro de partícula medio (D_{50}) del óxido de litio-titanio incluido en la suspensión de electrodo negativo, puede oscilar desde 0,2 μm hasta 1,5 μm . Particularmente, el diámetro de partícula medio (D_{50}) del óxido de litio-titanio incluido en la suspensión de electrodo negativo puede oscilar desde 0,3 μm hasta 1,2 μm , más particularmente desde 0,5 μm hasta 1,1 μm .

Un aumento en el diámetro de partícula medio (D_{50}) del óxido de litio-titanio incluido en la suspensión de electrodo negativo significa que el óxido de litio-titanio no se dispersa, sino que se aglomera, en la suspensión de electrodo negativo. Como tal, cuando se aglomera el óxido de litio-titanio, que es un material activo de electrodo negativo, se reduce la difusión de los iones en una capa de material activo de electrodo negativo, dando como resultado un rendimiento deteriorado de la batería secundaria de litio y, por tanto, es importante disminuir el diámetro de partícula medio (D_{50}) del óxido de litio-titanio incluido en la suspensión de electrodo negativo. La suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención incluye el óxido de litio-titanio que tiene un diámetro de partícula medio (D_{50}) dentro del intervalo descrito anteriormente y, por tanto, una batería secundaria de litio que incluye la suspensión de electrodo negativo puede presentar además excelentes características de carga/descarga.

Además, la suspensión de electrodo negativo puede incluir además un material conductor según sea necesario. El material conductor no está particularmente limitado siempre que no provoque cambios químicos en la batería fabricada y tenga conductividad, y los ejemplos no limitativos del material conductor incluyen grafito tal como grafito natural o artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono, nanotubos de carbono y fibras metálicas; polvos metálicos tales como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; y materiales conductores tales como derivados de grafeno y derivados de polifenileno. El material conductor puede usarse en una cantidad del 0,1 % en peso al 15 % en peso, particularmente del 1 % en

peso al 9 % en peso, con respecto al peso total de sólidos de la suspensión de electrodo negativo.

La suspensión de electrodo negativo puede incluir además un espesante según sea necesario.

- 5 La suspensión de electrodo negativo puede incluir el espesante en una cantidad del 0,1 % en peso al 3 % en peso, particularmente del 0,2 % en peso al 2 % en peso, más particularmente del 0,5 % en peso al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de sólidos de la suspensión de electrodo negativo.

- 10 Cuando la suspensión de electrodo negativo incluye el espesante en una cantidad dentro del intervalo anterior, la suspensión de electrodo negativo puede garantizar la estabilidad de almacenamiento debido a un efecto de espesamiento apropiado de la misma, y el espesante se incluye en la suspensión de electrodo negativo en una cantidad determinada y, por tanto, no deteriora el rendimiento de la batería.

- 15 El espesante puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilcelulosa y celulosa regenerada, particularmente carboximetilcelulosa (CMC).

Método de preparación de la suspensión de electrodo negativo

- 20 A continuación en el presente documento, se describirá un método de preparación de una suspensión de electrodo negativo según la presente invención.

- 25 La suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención puede prepararse usando un método que incluye: (1) preparar una suspensión premezclada mezclando un aglutinante, óxido de litio-titanio (LTO), un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico y un disolvente acuoso; y (2) dispersar mediante agitación la suspensión premezclada a la que se añade el dispersante.

Tal como se describió anteriormente, el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico es según la reivindicación 1.

- 30 En el procedimiento (1), se mezclan un aglutinante, óxido de litio-titanio (LTO), un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico y un disolvente acuoso para preparar una suspensión premezclada.

- 35 La suspensión premezclada puede prepararse mezclando simultáneamente un aglutinante, óxido de litio-titanio (LTO), un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 3.000 g/mol a 250.000 g/mol y un disolvente acuoso, o también puede prepararse mezclando en primer lugar algunos de los componentes y luego mezclando los demás componentes.

- 40 En el método de preparación de una suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención, la suspensión premezclada obtenida en el procedimiento (1) puede prepararse, por ejemplo, (1-1) mezclando un aglutinante, óxido de litio-titanio (LTO) y un disolvente; y (1-2) preparando una suspensión premezclada añadiendo un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico a la mezcla obtenida en el procedimiento (1-1).

- 45 Mientras tanto, la suspensión premezclada preparada mediante el procedimiento (1) también puede prepararse mezclando en primer lugar cada uno del aglutinante, el óxido de litio-titanio (LTO) y el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico con un disolvente acuoso y luego mezclando todas las mezclas resultantes.

- 50 El mezclado puede realizarse mediante un método de mezclado general, por ejemplo, molienda tal como molienda con bolas, molienda con perlas, molienda en cesta o molienda planetaria, o un método que usa una mezcladora tal como una mezcladora homodispersora, un homogeneizador, un molino de perlas, un molino de bolas, un molino de cesta, un molino de frotamiento, un agitador universal, una mezcladora transparente, un impulsor tipo sierra o una mezcladora TK.

- 55 El mezclado puede realizarse a través de mezclado a de 1.000 rpm a 10.000 rpm, particularmente de 3.000 rpm a 7.000 rpm, durante de 10 minutos a 1 hora, particularmente de 20 minutos a 40 minutos.

En el procedimiento (2), la suspensión premezclada a la que se añade el dispersante se dispersa mediante agitación.

- 60 Antes de la agitación del procedimiento (2), puede añadirse adicionalmente un disolvente acuoso a la suspensión premezclada según sea necesario. A través de la adición adicional de un disolvente acuoso adicional, puede ajustarse la concentración de la suspensión premezclada, ajustando de ese modo el contenido de sólidos de la suspensión de electrodo negativo preparada. A través de la dispersión del procedimiento (2), puede completarse la preparación de una suspensión de electrodo negativo.

- 65 La dispersión puede realizarse mediante un método de mezclado general, por ejemplo, molienda tal como molienda

con bolas, molienda con perlas, molienda en cesta o molienda planetaria, o un método que usa una mezcladora tal como una mezcladora homodispersora, un homogeneizador, un molino de perlas, un molino de bolas, un molino de cesta, un molino de frotamiento, un agitador universal, una mezcladora transparente, un impulsor tipo sierra o una mezcladora TK, o puede realizarse mediante mezclado usando un agitador.

En el método de preparación de una suspensión de electrodo negativo según una realización de la presente invención, la dispersión mediante agitación puede realizarse usando, por ejemplo, un agitador, y el mezclado (agitación) usando un agitador puede realizarse usando un método de añadir perlas a la suspensión premezclada que va a mezclarse, a la que se añade el dispersante, y agitando la suspensión resultante a de 100 rpm a 1.000 rpm, particularmente de 200 rpm a 500 rpm, durante de 5 horas a 24 horas, particularmente de 12 horas a 18 horas.

El tamaño de las perlas puede determinarse de manera apropiada según los tipos y las cantidades de material activo de electrodo negativo y aglutinante y el tipo de dispersante, y las perlas pueden tener particularmente un diámetro de 0,5 mm a 5 mm.

La presente invención proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye la suspensión de electrodo negativo, y la presente invención también proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo.

La batería secundaria de litio puede incluir un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

El electrodo negativo puede fabricarse usando un método general de fabricación de un electrodo negativo, que se conoce en la técnica, usando una suspensión de electrodo negativo preparada mediante el método de preparación de una suspensión de electrodo negativo descrito anteriormente.

Un colector de corriente de electrodo negativo usado en el electrodo negativo según una realización de la presente invención puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería fabricada y tenga conductividad, y puede fabricarse de, por ejemplo, cobre, oro, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio o carbono calcinado; cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata; una aleación de aluminio-cadmio; o similares. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener irregularidades finas en la superficie del mismo para aumentar la adhesión entre el colector de corriente y el material activo de electrodo negativo, y puede estar en cualquiera de diversas formas incluyendo una película, una lámina, una hoja, una red, una estructura porosa, una espuma, un material textil no tejido y similares.

La suspensión de electrodo negativo puede incluir una carga según sea necesario.

La carga es un componente auxiliar que suprime la expansión de un electrodo y puede usarse opcionalmente, y no está particularmente limitada siempre que sea un material fibroso que no provoque ningún cambio químico en la batería fabricada. Por ejemplo, la carga puede ser un polímero a base de olefina tal como polietileno o polipropileno; o un material fibroso tal como fibra de vidrio o fibra de carbono.

El electrodo positivo puede fabricarse usando un método conocido habitualmente en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede fabricarse preparando una suspensión mezclando un material activo de electrodo positivo con un disolvente, un aglutinante, un material conductor y un dispersante y agitando la mezcla resultante y, luego aplicando (por ejemplo, recubriendo con) la suspensión sobre un colector de corriente fabricado de un material metálico y luego comprimiendo y secando el colector de corriente resultante.

El colector de corriente fabricado de un material metálico se fabrica de un metal altamente conductor que permite que una suspensión de material activo de electrodo positivo se adhiera fácilmente al mismo, y no está particularmente limitado siempre que no provoque cambios químicos en la batería fabricada y tenga alta conductividad, y los ejemplos del material metálico incluyen acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio y carbono calcinado; aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata o similares; y similares. Además, el colector de corriente puede tener irregularidades finas en la superficie del mismo para aumentar la adhesión entre el colector de corriente y un material activo de electrodo positivo. El colector de corriente puede estar en cualquiera de diversas formas incluyendo una película, una lámina, una hoja, una red, una estructura porosa, una espuma, un material textil no tejido y similares, y puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm .

El material activo de electrodo positivo puede ser, por ejemplo, óxido de litio-cobalto (LiCoO_2); óxido de litio-níquel (LiNiO_2); $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d]\text{O}_2$ donde M^1 es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Al, Ga e In, $0,3 \leq a < 1,0$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,1$ y $a+b+c+d=1$; un compuesto dispuesto en capas o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición, tal como $\text{Li}(\text{Li}_e\text{M}^2_{f-e}\text{M}^3_f)\text{O}_{2-g}\text{A}_g$ donde $0 \leq e \leq 0,2$, $0,6 \leq f \leq 1$, $0 \leq g \leq 0,2$, $0 \leq g \leq 0,2$, M^2 incluye Mn y uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn y Ti, M^3 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg y B, y A es uno o más seleccionados del grupo que

consiste en P, F, S y N; óxidos de litio-manganeso tales como $\text{Li}_{1+h}\text{Mn}_{2-h}\text{O}_4$ donde $0 \leq h \leq 0,33$, LiMnO_3 , LiMn_3O_3 , LiMnO_2 y similares; óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio tales como LiV_3O_8 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y similares; óxidos de litio-níquel de tipo sitio de Ni representados por la fórmula $\text{LiNi}_{1-i}\text{M}^4_i\text{O}_2$ donde M^4 es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga y $0,01 \leq i \leq 0,3$; óxidos compuestos de litio-manganeso representados por la fórmula $\text{LiMn}_{2-j}\text{M}^5_j\text{O}_2$ donde M^5 es Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta y $0,01 \leq j \leq 0,1$ o la fórmula $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M}^6\text{O}_8$ donde M^6 es Fe, Co, Ni, Cu o Zn; LiMn_2O_4 donde una parte de Li en la fórmula se sustituye por iones de metales alcalinotérreos; compuestos de disulfuro; LiFe_3O_4 ; o $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, pero la presente invención no se limita a los mismos.

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 50 % en peso al 99 % en peso, particularmente del 70 % en peso al 98 % en peso, con respecto al peso total de sólidos de la suspensión de electrodo positivo.

Como disolvente para fabricar el electrodo positivo, puede usarse un disolvente orgánico tal como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona o dimetilacetamida, agua, o similares, y estos disolventes pueden usarse solos o puede usarse una mezcla de dos o más de estos materiales. El disolvente puede usarse en una cantidad suficiente para disolver y dispersar el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor teniendo en cuenta el grosor de la suspensión recubierta y el rendimiento de fabricación.

El material conductor no está particularmente limitado siempre que no provoque cambios químicos en la batería fabricada y tenga conductividad, y los ejemplos no limitativos de materiales conductores incluyen grafito tal como grafito natural o artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono y fibras metálicas; tubos conductores tales como nanotubos de carbono; polvos metálicos tales como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; y materiales conductores tales como derivados de grafeno y derivados de polifenileno. El material conductor puede usarse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso con respecto al peso total de sólidos de la suspensión de electrodo positivo.

Como dispersante, puede usarse un dispersante acuoso o un dispersante orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona. El dispersante puede usarse en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso con respecto al peso total de sólidos de la suspensión de material activo de electrodo positivo.

Mientras tanto, como separador, puede usarse cualquier película polimérica porosa usada habitualmente como separador en la técnica, por ejemplo, una película polimérica porosa formada por un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno o un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura apilada que tiene películas poliméricas porosas formadas por estos materiales, o puede usarse un material textil no tejido poroso general, por ejemplo, un material textil no tejido fabricado de fibra de vidrio, fibra de poli(tereftalato de etileno) o similar de alto punto de fusión, pero la presente invención no se limita a las mismas.

Una sal de litio que puede incluirse como electrolito usado en la presente invención puede ser, sin limitación, cualquier sal de litio usada habitualmente en un electrolito para una batería secundaria de litio, y los aniones de la sal de litio pueden ser, por ejemplo, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_6)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

En una disolución de electrolito usada en la presente invención, un disolvente orgánico incluido en la disolución de electrolito puede ser, sin limitación, cualquier disolvente orgánico usado habitualmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria, y de manera representativa puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo, carbonato de dipropilo, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, carbonato de vinileno, sulfolano, γ -butirolactona, sulfato de propileno y tetrahidrofurano, una mezcla de dos o más de estos materiales, o similares. En particular, entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, que son carbonatos cíclicos, se usan preferiblemente debido a una alta permitividad como disolvente orgánico de alta viscosidad, disociando así de manera satisfactoria una sal de litio en un electrolito. Cuando se usa un carbonato cíclico de este tipo en combinación con un carbonato lineal de baja viscosidad y baja permitividad, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, en una razón apropiada, puede prepararse una disolución de electrolito que tiene alta conductividad eléctrica y, por tanto, tales carbonatos cíclicos se usan más preferiblemente.

Opcionalmente, una disolución de electrolito según la presente invención puede incluir adicionalmente un aditivo tal como un agente antisobrecarga incluido en una disolución de electrolito general.

La forma externa de la batería secundaria de litio según la presente invención no está particularmente limitada, pero puede ser una de tipo lata cilíndrica o rectangular, una de tipo bolsa, una de tipo botón, o similares.

La batería secundaria de litio según la presente invención no sólo puede usarse en una celda de batería usada como fuente de alimentación para dispositivos pequeños, sino que también puede usarse como batería unitaria en módulos de batería de escala mediana o grande que incluyen una pluralidad de celdas de batería.

Modo para llevar a cabo la invención

Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con mayor detalle con referencia a los ejemplos y al ejemplo experimental siguientes con propósitos ilustrativos únicamente, pero no se pretende que estos ejemplos y este ejemplo experimental limiten la presente invención. Los ejemplos según la presente invención pueden modificarse de muchas formas diferentes, y no debe interpretarse que el alcance de la presente invención está limitado a los ejemplos descritos a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan para explicar más completamente la presente invención a los expertos habituales en la técnica.

Ejemplo 1

<Preparación de la suspensión premezclada>

Se añadieron 296,44 g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ que tenía un diámetro de partícula medio (D_{50}) de 0,75 μm y un área de superficie específica de 6,3 m^2/g a una disolución preparada disolviendo 3,56 g de carboximetilcelulosa (CMC, Daicel 1205, fabricada por Daicel) en 200 g de agua, y se mezcló la disolución resultante usando un impulsor de tipo sierra que tenía un diámetro de 80 mm (fabricado por VMA-GETZMANN GMBH, DISPERMAT CN20) a 5.000 rpm durante 30 minutos, preparando de ese modo una suspensión premezclada de LTO.

<Adición de dispersante>

Se colocaron 44,7 g de la suspensión premezclada de LTO en un tubo Nalgene de 125 ml y se añadieron a la misma poli(ácido acrílico) (fabricado por Wako Pure Chemical) que tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 5.000 g/mol como dispersante y agua para ajustar el peso a 50 g.

<Dispersión de la suspensión>

Se añadieron 100 g de perlas de zircona que tenían un diámetro de partícula de 3 mm a la suspensión premezclada a la que se aplicó el dispersante, seguido de agitación usando un agitador a 300 rpm durante 2 horas y dispersión, completando de ese modo la preparación de una suspensión de electrodo negativo.

Ejemplos 2 a 7 y ejemplos comparativos 1 a 8

Se prepararon suspensiones de electrodo negativo usando el mismo método que el usado en el ejemplo 1, excepto porque se usaron los mismos tipos de dispersante que los mostrados en la tabla 1 a continuación en las cantidades mostradas a continuación, en lugar del poli(ácido acrílico) que tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 5.000 g/mol usado como dispersante en el ejemplo 1.

[Tabla 1]

Ejemplo	Dispersante	Peso molecular promedio en peso (g/mol)	Partes en peso de dispersante con respecto a 100 partes en peso de LTO
Ejemplo 1	Poli(ácido acrílico) (fabricado por Wako Pure Chemical)	5.000	2
Ejemplo 2	Poli(ácido acrílico) (sintetizado para su uso)	10.000	2
Ejemplo 3	Poli(ácido acrílico) (fabricado por Wako Pure Chemical)	25.000	2
Ejemplo 4	Poli(ácido acrílico) (fabricado por Wako Pure Chemical)	250.000	2
Ejemplo 5	Poli(ácido acrílico) (fabricado por Wako Pure Chemical)	25.000	5
Ejemplo 6	Poli(ácido acrílico) (fabricado por Wako Pure Chemical)	25.000	10

Ejemplo 7	Copolímero de poli(ácido acrílico-ácido maleico) (fabricado por Sigma Aldrich)	3.000	3
Ejemplo comparativo 1	Ácido isoftálico (fabricado por Sigma Aldrich)	166	4
Ejemplo comparativo 2	Poli(ácido acrílico) (fabricado por Sigma Aldrich)	1.800	3
Ejemplo comparativo 3	Poli(ácido acrílico) (fabricado por Wako Pure Chemical)	5.000	1
Ejemplo comparativo 4	Poli(ácido acrílico) (sintetizado para su uso)	10.000	1
Ejemplo comparativo 5	Sal de amonio de poli(ácido metacrílico) (DARVAN-CN, fabricado por Vanderbilt Minerals)	13.000	3
Ejemplo comparativo 6	Poli(ácido acrílico) (fabricado por Polysciences)	1.000.000	2
Ejemplo comparativo 7	Etoxilato de alcohol graso desnaturalizado (FA4480, fabricado por BASF, agente humectante y dispersante no iónico)	-	2
Ejemplo comparativo 8	DISPERBYK-2055 (fabricado por BYK, agente humectante y dispersante catiónico)	-	2

Ejemplo experimental

5 Se diluyó 1.000 veces cada una de las suspensiones de electrodo negativo preparadas según los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 8 y luego se usó un difractor láser (fabricado por Malvern, Mastersizer 3000) para medir el diámetro de partícula medio (D_{50}) de las partículas incluidas en cada suspensión de electrodo negativo, y los resultados de las mismas se muestran en la tabla 2 a continuación.

10 Además, se midió la viscosidad de cada una de las suspensiones de electrodo negativo de los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 8 usando un viscosímetro (fabricado por TOKI, viscosímetro TV-22) a 1 rpm y 25 °C, y los resultados de las mismas se muestran en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

Ejemplo	Dispersante	Peso molecular promedio en peso (g/mol)	Partes en peso de dispersante con respecto a 100 partes en peso de LTO	Diámetro de partícula (D_{50}) (μm)	Viscosidad (Pa·s)
Ejemplo 1	Poli(ácido acrílico)	5.000	2	1,03	1,72
Ejemplo 2	Poli(ácido acrílico)	10.000	2	1,08	1,28
Ejemplo 3	Poli(ácido acrílico)	25.000	2	1,09	1,07
Ejemplo 4	Poli(ácido acrílico)	250.000	2	0,86	3,6
Ejemplo 5	Poli(ácido acrílico)	25.000	5	0,51	0,12
Ejemplo 6	Poli(ácido acrílico)	25.000	10	0,56	0,26
Ejemplo 7	Copolímero de poli(ácido acrílico-ácido maleico)	3.000	3	0,63	1,05

Ejemplo comparativo 1	Ácido isoftálico	166	4	2,68	11,43
Ejemplo comparativo 2	Poli(ácido acrílico)	1.800	3	0,87	5,33
Ejemplo comparativo 3	Poli(ácido acrílico)	5.000	1	1,04	14,08
Ejemplo comparativo 4	Poli(ácido acrílico)	10.000	1	1,11	12,16
Ejemplo comparativo 5	Sal de amonio de poli(ácido metacrílico)	13.000	3	2,44	7,32
Ejemplo comparativo 6	Poli(ácido acrílico)	1.000.000	2	Imposible de dispersar debido a la alta viscosidad	
Ejemplo comparativo 7	FA4480	-	2	0,92	5,9
Ejemplo comparativo 8	DISPERBYK-2055	-	2	1,1	5,77

En la tabla 2, la cantidad indica partes en peso del dispersante con respecto a 100 partes en peso del óxido de litio-titanio (LTO). Haciendo referencia a la tabla 2, puede confirmarse que el diámetro de partícula medio de las partículas de óxido de litio-titanio incluidas en cada una de las suspensiones de electrodo negativo de los ejemplos 1 a 7 es pequeño y cada suspensión tiene baja viscosidad.

A través de la comparación entre los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 2 y 6, se confirmó que el peso molecular promedio en peso del dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico usado afectó a la dispersibilidad y a la conductividad. En particular, haciendo referencia a los resultados del ejemplo comparativo 2, cuando el peso molecular promedio en peso del dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico es demasiado pequeño, se suprimió un aumento en el tamaño de las partículas de óxido de litio-titanio presentes en la suspensión de electrodo negativo, pero se aumentó la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo más allá de un nivel apropiado. Haciendo referencia a los resultados del ejemplo comparativo 6, cuando el peso molecular promedio en peso del dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico es demasiado grande, se aumentó la viscosidad en un grado tal que la dispersión era imposible.

Además, a través de la comparación entre los ejemplos 1, 2, 5 y 6 y los ejemplos comparativos 3 y 4, puede confirmarse que también existe la necesidad de controlar la cantidad de dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico usado en un intervalo determinado. En particular, los ejemplos 1, 2, 5 y 6 son ejemplos en los que se usaron los dispersantes poliméricos que contienen ácido carboxílico en cantidades de 2, 2, 5 y 10 partes en peso, respectivamente, con respecto a 100 partes en peso del óxido de litio-titanio, a partir de los cuales se confirmó que el diámetro de partícula medio de las partículas de óxido de litio-titanio presentes en todas las suspensiones de electrodo negativo era pequeño y la viscosidad de todas las suspensiones era baja. Sin embargo, en el caso de los ejemplos comparativos 3 y 4 en los que la cantidad de dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico usado era demasiado pequeña, se confirmó que aumentó la viscosidad de cada suspensión de electrodo negativo.

El ejemplo comparativo 1 es un ejemplo en el que se usó como dispersante ácido isoftálico que contiene ácido carboxílico en la molécula, pero no es un polímero y tiene un peso molecular de 166 g/mol, y en este caso, el diámetro de partícula medio de las partículas de óxido de litio-titanio presentes en la suspensión de electrodo negativo era grande y la suspensión presentaba alta viscosidad.

El ejemplo comparativo 5 es un ejemplo en el que se usó como dispersante una sal de amonio de poli(ácido metacrílico), y en este caso, aunque el peso molecular y la cantidad satisfacían las condiciones de una composición de suspensión acuosa de la presente invención, el dispersante no contenía ácido carboxílico en la estructura del mismo y, por tanto, el diámetro de partícula medio de las partículas de óxido de litio-titanio presentes en la suspensión de electrodo negativo era grande y la suspensión presentaba alta viscosidad.

REIVINDICACIONES

1. Suspensión de electrodo negativo que comprende óxido de litio-titanio (LTO), un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico, un aglutinante y un disolvente acuoso,
 en la que el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 3.000 g/mol a 250.000 g/mol y se incluye en una cantidad de 2 partes en peso a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del óxido de litio-titanio, y
 en la que el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico comprende, en una cadena polimérica, unidades de repetición derivadas de uno cualquiera seleccionado de ácido acrílico y ácido maleico.
2. Suspensión de electrodo negativo según la reivindicación 1, en la que el óxido de litio-titanio tiene un área de superficie específica de 0,1 m²/g a 50 m²/g, midiéndose el área de superficie específica usando un método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).
3. Suspensión de electrodo negativo según la reivindicación 1, en la que el óxido de litio-titanio está representado por la fórmula 1 a continuación:
 [Fórmula 1]

$$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$$
 en la que, en la fórmula 1, $0,5 \leq x \leq 3$ y $1 \leq y \leq 2,5$.
4. Suspensión de electrodo negativo según la reivindicación 1, en la que el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), un copolímero de poli(ácido acrílico-ácido maleico), un copolímero de poli(ácido maleico-estireno) y un copolímero de poli(ácido maleico-vinil éter).
5. Suspensión de electrodo negativo según la reivindicación 1, en la que la suspensión de electrodo negativo tiene un contenido de sólidos del 50 % en peso al 80 % en peso.
6. Suspensión de electrodo negativo según la reivindicación 1, en la que el óxido de litio-titanio incluido en la suspensión de electrodo negativo tiene un diámetro de partícula medio (D₅₀) de 0,2 μm a 1,5 μm cuando se mide usando un método de difracción láser o un microscopio electrónico de barrido.
7. Método de preparación de la suspensión de electrodo negativo según la reivindicación 1, comprendiendo el método:
 preparar una suspensión premezclada mezclando óxido de litio-titanio (LTO), un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico, un aglutinante y un disolvente acuoso; y
 dispersar mediante agitación la suspensión premezclada a la que se añade el dispersante,
 en el que el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 3.000 g/mol a 250.000 g/mol y se incluye en una cantidad de 2 partes en peso a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del óxido de litio-titanio, y
 en el que el dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico comprende, en una cadena polimérica, unidades de repetición derivadas de uno cualquiera seleccionado de ácido acrílico y ácido maleico.
8. Método según la reivindicación 7, en el que el procedimiento (1) comprende: (1-1) mezclar un aglutinante, óxido de litio-titanio (LTO) y un disolvente acuoso; y (1-2) preparar una suspensión premezclada añadiendo un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico a la mezcla obtenida en el procedimiento (1-1).
9. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio, fabricándose el electrodo negativo usando la suspensión de electrodo negativo según la reivindicación 1 y comprendiendo óxido de litio-titanio (LTO) y un dispersante polimérico que contiene ácido carboxílico.
10. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo según la reivindicación 9.