

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 589**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.01.2020 PCT/KR2020/000152**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2020 WO20141953**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2020 E 20735950 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023 EP 3783706**

54 Título: **Material activo de ánodo para batería secundaria, electrodo que comprende el mismo y método para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

03.01.2019 KR 20190000664

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.11.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHOI, HEE WON;
KIM, JE YOUNG;
WOO, SANG WOOK y
PIAO, LI LIN**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 952 589 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

Material activo de ánodo para batería secundaria, electrodo que comprende el mismo y método para fabricar el mismo

5

Campo técnico

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad basándose en la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0000664, presentada el 3 de enero de 2019.

10

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, a un electrodo negativo que incluye el mismo y a un método para fabricar el mismo. Más específicamente, la presente invención se refiere a un material activo de electrodo negativo que tiene propiedades mejoradas de hinchamiento de ciclo y carga de alta tasa, a un electrodo negativo, y a un método para fabricar el mismo.

15

Antecedentes de la técnica

A medida que aumenta el precio de las fuentes de energía debido al agotamiento de los combustibles fósiles y aumenta el interés por la contaminación ambiental, la demanda de fuentes de energía alternativas respetuosas con el medio ambiente se convierte en un factor indispensable para la vida futura. Especialmente, a medida que aumentan el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía aumenta rápidamente.

20

Normalmente, en cuanto a la forma de la batería, existe una gran demanda de una batería secundaria prismática y una batería secundaria de tipo bolsa que pueden aplicarse a productos tales como teléfonos móviles con un grosor pequeño. En cuanto a los materiales, existe una gran demanda de baterías secundarias de litio, tales como las baterías de iones de litio y las baterías de polímero de iones de litio que tienen alta densidad de energía, tensión de descarga y estabilidad de rendimiento.

25

Generalmente, para preparar una batería secundaria, en primer lugar, se forman un electrodo positivo y un electrodo negativo aplicando una mezcla de electrodo que contiene un material activo de electrodo a una superficie de un colector de corriente, luego un separador se interpone entre los mismos para fabricar de ese modo un conjunto de electrodo, que luego se monta en un vaso metálico cilíndrico o rectangular o en el interior de una carcasa de tipo bolsa de una chapa laminada de aluminio, y se inyecta o impregna un electrolito líquido en el conjunto de electrodo o un electrolito sólido para preparar una batería secundaria.

30

35

Además, las baterías secundarias se clasifican según la estructura del conjunto de electrodo que tiene una estructura de electrodo positivo/separador/electrodo negativo. Los ejemplos representativos de las mismas incluyen un conjunto de electrodo enrollado en espiral (enrollado) en el que electrodos positivos y electrodos negativos de tipo lámina larga se enrollan con un separador interpuesto entre los mismos, un conjunto de electrodo apilado en el que se apila secuencialmente una pluralidad de electrodos positivos y negativos cortados en una unidad de tamaño predeterminado con un separador interpuesto entre los mismos, y un conjunto de electrodo apilado/plegable en las que se enrollan con una lámina de separador biceldas o celdas completas, en las que se apilan electrodos positivos y negativos de una unidad predeterminada con un separador interpuesto entre los mismo.

40

45

Por otro lado, el electrodo genera una corriente a través del intercambio de iones, y el electrodo positivo y el electrodo negativo que constituyen el electrodo tiene una estructura en la que el material activo de electrodo se aplica al colector de corriente de electrodo hecho de metal.

50

Entre ellos, en el caso del electrodo negativo, en la técnica relacionada, se usó metal de litio como electrodo negativo en la batería secundaria. Sin embargo, ya que se conoce el cortocircuito de la batería debido a la formación de dendritas y el riesgo de explosión provocado por este, el metal de litio se está reemplazando por un compuesto a base de carbono capaz de la intercalación reversible y la desorción de iones de litio mientras se mantienen las propiedades estructurales y eléctricas.

55

El compuesto a base de carbono tiene un potencial de descarga muy bajo de aproximadamente -3 V con respecto al potencial estándar de electrodo de hidrógeno y presenta una excelente vida útil de electrodo debido a un comportamiento de carga/descarga muy reversible debido a la orientación uniaxial de la capa de grafito. Además, puesto que el potencial de electrodo durante la carga de iones de Li es de 0 V Li/Li+ y puede presentar un potencial prácticamente similar al del metal de litio puro, tiene la ventaja de que puede obtenerse mayor energía cuando se construye un electrodo positivo de óxido y una batería.

60

El compuesto a base de carbono incluye carbono cristalino y carbono amorfo. Los ejemplos representativos del carbono cristalino incluyen carbono grafitizado tal como grafito natural y grafito artificial, y los ejemplos de carbono amorfo incluyen carbonos no grafitizables (carbonos duros) obtenidos mediante carbonización de resinas poliméricas, carbonos grafitizables (carbonos blandos) obtenidos mediante tratamiento térmico de brea, etc.

65

5 En particular, como material a base de carbono, se usa grafito natural con alta capacidad o grafito artificial excelente que tiene características a alta temperatura. Sin embargo, el grafito artificial tiene una capacidad menor que el grafito natural, tiene una procesabilidad deficiente tal como una disminución en la producción de suspensión de electrodo negativo y la disminución de la adhesión de electrodo debido a la granulación secundaria y el tratamiento de recubrimiento, y tiene propiedades de laminación de electrodo bajas.

10 La publicación de patente coreana n.º 2014-0132791 da a conocer un material de electrodo negativo que usa grafito natural esferoidal. Sin embargo, en el caso de un material activo de electrodo negativo que usa grafito natural, la resistencia mecánica del electrodo es baja, y el hinchamiento de ciclo y el rendimiento de carga rápida durante la carga y descarga son deficientes. En este caso, durante la carga y descarga, el electrodo puede hincharse, dando como resultado problemas tales como duración de la vida útil por ciclo reducida.

15 Los documentos JP2013008526A y JP3532016B2 se refieren a un material activo de electrodo negativo que comprende grafito natural con partículas escamosas, así como esferoidales.

Por tanto, existe la necesidad del desarrollo de una tecnología para resolver el problema.

20 **Divulgación**

Problema técnico

25 La presente invención se creó para resolver los problemas anteriores, y en el material activo de electrodo negativo que usa grafito natural, usando una mezcla de grafito natural, que se genera granulando grafito natural escamoso y convirtiéndolo en partículas secundarias, y grafito natural esferoidal con un grado de esferoidización y una densidad de compactación altos, un material activo de electrodo negativo con características de ciclo, características de hinchamiento y rendimiento de carga rápida mejorados al nivel del grafito artificial incluso cuando se usa grafito natural, un electrodo negativo que contiene el mismo, y un método para fabricar el mismo se proporcionan en la presente invención, que es un objeto de la presente invención.

30 **Solución técnica**

35 Un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención se define según las reivindicaciones adjuntas y

puede ser una mezcla de grafito natural escamoso y grafito natural esferoidal, y

40 el grafito natural escamoso puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 10 a 15 μm , y el grafito natural esferoidal puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 14 μm o menos.

45 Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, el grafito natural escamoso puede haberse granulado y convertido en partículas secundarias.

Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, el material activo de electrodo negativo puede incluir del 40 al 60 % en peso del grafito natural escamoso y del 40 al 60 % en peso del grafito natural esferoidal basado en el peso total del material activo de electrodo negativo, o puede incluir del 45 al 55 % en peso del grafito natural escamoso y del 45 al 55 % en peso del grafito natural esferoidal basado en el peso total del material activo de electrodo negativo.

50 Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, el grafito natural escamoso puede tener un diámetro de partícula promedio de 12 a 13 μm , y el grafito natural esferoidal puede tener un diámetro de partícula promedio de 9 a 11 μm .

55 Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, el grafito natural escamoso puede tener un diámetro de partícula promedio igual a o mayor que el del grafito natural esferoidal.

60 Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, el grado de esferoidización del grafito natural escamoso puede ser de 0,4 a 0,6.

Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, el grado de esferoidización del grafito natural escamoso puede ser de 0,7 a 0,95.

65 Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, la densidad de compactación del grafito natural escamoso puede ser de 0,9 a 1,2 g/cm^3 .

Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, la densidad de compactación del grafito natural esferoidal puede ser de 1,0 a 1,4 g/cm³.

5 Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, en el grafito natural escamoso, el índice de orientación del electrodo puede ser de 10 a 15 al 28 % de porosidad después de la laminación.

10 Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, en el grafito natural esferoidal, el índice de orientación del electrodo puede ser de 5 a 14 al 28 % de porosidad después de la laminación.

15 Además, la presente invención proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria, en el que el electrodo negativo incluye un colector de corriente; y una capa de mezcla de electrodo negativo recubierta en el colector de corriente, y

la capa de mezcla de electrodo negativo incluye un material conductor, un aglutinante y el material activo de electrodo negativo.

20 Además, la presente invención proporciona una batería secundaria, y

la batería secundaria puede incluir un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador y un electrolito interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y el electrodo negativo puede ser un electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo.

25 Además, la presente invención proporciona un método para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria. El método para preparar un electrodo negativo para una batería secundaria puede incluir preparar una mezcla de electrodo negativo y aplicar la mezcla de electrodo negativo en un colector de corriente y secar la misma.

30 El material activo de electrodo negativo incluido en la mezcla de electrodo negativo incluye una mezcla de grafito natural escamoso y grafito natural esferoidal.

El material activo de electrodo negativo es tal como se describió anteriormente.

35 **Efectos ventajosos**

En el material activo de electrodo negativo que usa grafito natural, usando una mezcla de grafito natural, que se genera granulando grafito natural escamoso y convirtiéndolo partículas secundarias, y grafito natural esferoidal, del que se han aumentado el grado de esferoidización y la densidad de compactación, es posible mejorar las características de ciclo, las características de hinchamiento y el rendimiento de carga rápida al nivel de grafito artificial incluso si se usa grafito natural.

Breve descripción de los dibujos

45 La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la estructura de un electrodo negativo para una batería secundaria que incluye un material activo de electrodo negativo según la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

50 Los términos y las expresiones usadas en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a los términos ordinarios o de diccionario y el inventor puede definir de manera apropiada el concepto de los términos para describir mejor su invención. Los términos y las expresiones deben interpretarse como un significado y un concepto consistente con la idea técnica de la presente invención. Por consiguiente, las realizaciones descritas en la memoria descriptiva y las configuraciones descritas en los dibujos son sólo la mayoría de las realizaciones preferidas de la presente invención, y no representan todas las ideas técnicas de la presente invención. Debe entenderse que pueden existir diversos equivalentes y variaciones en lugar de las mismas en el momento de la presentación de la presente solicitud.

60 En la presente memoria descriptiva, cuando una parte está "conectada" a otra parte, esto incluye no sólo "conectada directamente", sino también "eléctricamente conectada" entre las partes mientras que tiene otro elemento entre los mismos.

65 En esta solicitud, debe entenderse que los términos tales como "incluyen" o "tienen" pretenden indicar que existe una característica, un número, una etapa, una operación, un componente, una parte, o una combinación de los mismos descritos en la memoria descriptiva, y no excluyen de antemano la posibilidad de la presencia o adición de una o más de otras características o números, etapas, operaciones, componentes, partes o combinaciones de los mismos. Además, cuando una porción tal como una capa, una película, una zona, una placa, etc. se dice que está

“sobre” otra porción, esto incluye no sólo el caso en el que la porción está “directamente sobre” la otra porción, sino también el caso en el que otra porción adicional está interpuesta entre las mismas. Por otro lado, cuando una porción tal como una capa, una película, una zona, una capa, etc. se dice que está “bajo” otra porción, esto incluye no sólo el caso en el que la está “directamente bajo” la otra porción, sino también el caso en el que la otra porción adicional está interpuesta entre las mismas. Además, que va a disponerse “sobre” en la presente solicitud puede incluir el caso dispuesto en la parte inferior, así como en la parte superior.

Tal como se usa en toda esta memoria descriptiva, los términos “aproximadamente”, “sustancialmente”, y similares, se usan para indicar un valor o algo como esto cuando se presenta tolerancias de fabricación y materiales únicas, y los términos se usan para impedir que infractores sin escrúpulos hagan un uso desleal de la divulgación incluyendo las figuras precisas o absolutas para ayudar a entender la presente divulgación.

En toda esta memoria descriptiva, el término “combinación/combinaciones de los mismos” incluido en la expresión de la forma de Markush significa una o más mezclas o combinaciones seleccionadas del grupo que consiste en los elementos descritos en la representación de la forma de Markush, e indica incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en los componentes anteriores.

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

El material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención incluye un material de grafito como componente principal.

Específicamente, el material activo de electrodo negativo está compuesto de grafito natural, y más específicamente, el grafito natural es una mezcla de grafito natural escamoso y grafito natural esférico.

Sin embargo, tal como se describió anteriormente, a medida que se repite el ciclo de carga/descarga de grafito natural, puede producirse un fenómeno de hinchamiento debido a una reacción de descomposición del electrolito que se produce en la porción de borde del grafito natural, y puede disminuir la eficiencia y capacidad de carga/descarga. Además, el grafito natural tiene el problema de que hay muchos poros internos, y cuando se lamina el electrodo, se obstruyen los poros internos y se someten a tensión mecánica.

Por tanto, tal como se describe a continuación, usando una mezcla de grafito natural, que se genera granulando grafito natural escamoso y convirtiéndolo en partículas secundarias, y grafito natural esférico, del que se han aumentado el grado de esferoidización y la densidad de compactación, es posible mejorar las características de ciclo, las características de hinchamiento y el rendimiento de carga rápida al nivel del grafito artificial incluso si se usa grafito natural.

Más específicamente, el grafito esférico tiene una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha y menos distribución de polvo fino que el grafito escamoso. Asimismo, a medida que disminuye el contenido del polvo fino, puede mantenerse la estabilidad de fase de la mezcla de electrodo negativo, y en última instancia, puede obtenerse un efecto de mejorar la adhesión al colector de corriente de electrodo.

En particular, cuando se usa un material activo de electrodo negativo que contiene grafito natural esférico como electrodo negativo de una batería, incluso aunque existen diversas ventajas tal como se describió anteriormente, puede formarse una microcavidad entre los grafitos naturales esféricos, y cuando se carga y se descarga la batería, a medida que se repiten la contracción y expansión de las partículas, puede alejarse más el trayecto conductor entre las partículas, dando como resultado el deterioro de las características de ciclo de la batería. Las desventajas debido a la microcavidad pueden compensarse usando un material conductor, pero existe un límite en la creación de un trayecto de movimiento de electrones entre materiales activos de electrodo negativo usando sólo un material conductor de tipo punto o línea.

Por tanto, a medida que el grafito natural escamoso se mezcla a una determinada razón, el grafito natural escamoso se distribuye entre las partículas de grafito natural esférico, impidiendo de ese modo que las partículas de grafito natural esférico se aislen entre sí, formando de ese modo un trayecto conductor entre las partículas. Como tal, es posible mejorar significativamente las características de ciclo y la vida útil de la batería.

En primer lugar, se describirá el grafito natural escamoso contenido en el material activo de electrodo negativo de la presente invención.

El grafito natural escamoso es un cristal en el que están apilados una pluralidad de planos de malla hexagonales (planos AB) que tienen átomos de carbono regular y que forman una estructura de malla y se expanden en una forma plana, y que tiene un grosor en la dirección del eje C perpendicular a los planos AB.

Puesto que la fuerza de unión (fuerza de van der Waals) entre las superficies AB apiladas es mucho más pequeña que la fuerza de unión (unión covalente) en la dirección en el plano de las superficies AB, es probable que se produzca el desprendimiento entre las superficies AB. Por tanto, puesto que el grosor de la laminación es delgado

con respecto al alargamiento de la superficie AB, la forma general es escamosa.

En el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la presente invención, el grafito natural escamoso puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 10 a 15 μm , preferiblemente de 12 a 15 μm , y lo más preferiblemente de 12 a 13 μm . En la presente invención, el diámetro de partícula del grafito natural escamoso se refiere a un diámetro de partícula medido basándose en el diámetro largo. En el presente documento, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) significa un diámetro de partícula del 50 % acumulado desde las partículas más pequeñas en el orden del diámetro de partícula. Mediante el uso del grafito natural escamoso que tiene un diámetro de partícula promedio dentro del intervalo anterior, puesto que la distancia a la que se difunden los iones de litio después de la inserción es relativamente pequeña, la resistencia a la difusión de los iones de litio es pequeña, la inserción y desorción de partícula iones de litio es libre, y puede mejorarse la capacidad de carga rápida a una densidad de energía.

Cuando el diámetro de partícula promedio del grafito natural escamoso es de menos de 10 μm , la eficiencia inicial de la batería secundaria disminuye debido a un aumento en el área superficial específica, que puede degradar el rendimiento de la batería, requiere una gran cantidad de aglutinantes, y provoca problemas tales como la obstrucción de filtros durante el procedimiento. Por el contrario, cuando el diámetro de partícula promedio del grafito natural escamoso supera 15 μm , puede disminuir la adhesión del electrodo y pueden disminuir las características de ciclo de la batería, y puede resultar difícil mezclar de manera uniforme el grafito natural esférico y el grafito natural escamoso. Además, puesto que se reduce la densidad de llenado del material activo, puede reducirse la capacidad, lo que no es preferible.

El diámetro de partícula promedio puede medirse usando, por ejemplo, un método de difracción láser. El método de difracción láser puede medir generalmente un diámetro de partícula de varios μm de una región submicrométrica, y puede obtener resultados de alta reproducibilidad y alta resolución. Más específicamente, el tamaño de partícula del grafito natural esférico puede realizarse de la siguiente manera. Después de dispersar el grafito natural esférico en una disolución de etanol/agua, puede introducirse en un dispositivo de medición de tamaño de partícula por difracción láser disponible comercialmente (por ejemplo, Microtrac MT 3000) y se irradia con una potencia de salida de 60 W de ondas ultrasónicas de aproximadamente 28 kHz, y luego puede calcularse el tamaño de partícula del grafito natural esférico basándose en la distribución de tamaño de partícula en el dispositivo de medición.

Además, el grafito natural escamoso puede granularse y convertirlo en partículas secundarias. Las partículas secundarias se refieren a grandes partículas que pueden distinguirse físicamente y se generan como partículas primarias, se agregan y se combina para tener alta densidad, y las partículas primarias se refieren a partículas originales cuando se forman diferentes clases de partículas a partir de una clase de partículas. Además, granulación significa un procedimiento en el que las partículas primarias se agregan de manera espontánea o artificial o se aglomeran para formar un agregado compuesto por una pluralidad de partículas primarias para convertirse en partículas secundarias, y puede usarse de manera intercambiable con el mismo significado que términos tales como agregación o combinación.

El método de granulación de grafito natural escamoso o de convertirlo en partículas secundarias no está particularmente limitado y puede realizarse mediante un método convencional en la técnica. Por ejemplo, pueden fabricarse partículas secundarias de grafito, en las que se agregan, combinan o granulan partículas primarias heterogéneas mezclando un aglutinante, un catalizador, o similar con partículas primarias de grafito natural escamoso y sometiéndolas a tratamiento térmico. Específicamente, las partículas de grafito natural escamoso pueden inyectarse en un reactor de vacío bajo una atmósfera de nitrógeno o argón, y se someten a tratamiento térmico a de 1000 a 2800 $^{\circ}\text{C}$ para producir de ese modo partículas secundarias. El catalizador puede retirarse mediante tratamiento térmico en el intervalo de temperatura anterior para formar poros en las partículas secundarias de grafito finalmente producidas, y pueden obtenerse partículas secundarias de grafito que tienen extremadamente pocos defectos y alta cristalinidad. Es decir, cuando se realiza tratamiento térmico a una temperatura de menos de 1000 $^{\circ}\text{C}$, existe la posibilidad de que la grafitización no se realice normalmente y, por tanto, no se expresa la capacidad. Cuando la temperatura supera 2800 $^{\circ}\text{C}$, existe la posibilidad de que se deterioren las propiedades de hinchamiento. Por tanto, puede ser preferible que el tratamiento térmico se realice en el intervalo de 1000 a 2800 $^{\circ}\text{C}$.

Alternativamente, pueden obtenerse partículas secundarias de grafito escamoso sometiendo las partículas primarias a un tratamiento de presión. Además, también es posible un tratamiento de presión anisotrópica durante el tratamiento de presión, pero se prefiere el tratamiento de presión isotrópico, en el que puede obtenerse una alta densidad de compactación.

El método de tratamiento de prensado isotrópico no está particularmente limitado siempre que sea un método que puede presurizarse de manera isotrópica. Los ejemplos incluyen tratamientos de presurización tales como una prensa isostática hidrostática en la que se usa agua como medio de presurización colocando partículas de grafito escamoso que sirven como materias primas en un recipiente de caucho, o una prensa isotrópica mediante presión de aire usando un gas tal como aire como medio de presurización

Mediante el uso de grafito natural escamoso granulado tal como se describió anteriormente, es posible obtener un

material activo de electrodo negativo que tiene buen rendimiento de laminación y alta densidad en comparación con el uso de las partículas primarias del grafito natural escamoso.

Además, en el material activo de electrodo negativo según la presente invención, el grado de esferoidización del grafito natural escamoso puede ser de 0,4 a 0,6, y más preferiblemente de 0,4 a 0,5. En este caso, el grado de esferoidización puede significar la razón de un diámetro más corto con respecto al diámetro largo de las partículas. El grado de esferoidización puede medirse a través de un analizador de forma de partícula. Específicamente, después de derivar la distribución acumulada del grado de esferoidización de partículas de grafito natural escamoso a través de un analizador de forma de partícula, el grado de esferoidización, en el que la razón de distribución de partículas con un grado de esferoidización grande corresponde al 50 %, puede determinarse como el grado de esferoidización del grafito natural escamoso.

Si el grado de esferoidización es de menos de 0,4, la superficie de partículas de grafito natural escamoso no es uniforme, dando como resultado un problema de baja adhesión de electrodo. En el caso de que el grado de esferoidización supere 0,6, a medida que las partículas de grafito natural esferoidal se contraen y se expanden repetidamente y, por consiguiente, el trayecto conductor entre partículas del grafito natural escamoso se aleja, puede resultar difícil impedir que se aislen las partículas de grafito natural esferoidal, dando como resultado el deterioro de las características de ciclo de la batería.

Además, la densidad de compactación del grafito natural escamoso puede ser de 0,9 a 1,2 g/cm³, más preferiblemente de 0,9 a 1,0 g/cm³. La densidad de compactación del material activo es la densidad aparente del polvo obtenido mediante haciendo vibrar el recipiente en determinadas condiciones cuando se carga el polvo. En la presente invención, se midió la densidad de compactación realizando golpeteo 2000 veces usando un dispositivo TAP-2S, fabricado por LOGAN, un medidor de densidad de compactación.

Cuanto mayor sea la densidad de compactación, mayor será la densidad de empaquetamiento del electrodo. Específicamente, después del mezclado del material activo con un aglutinante o material conductor para la producción de electrodos, se recubre en el colector de corriente en una película delgada, y luego se prensa para endurecer el electrodo. En este momento, si el llenado no es bueno, el electrodo no puede fabricarse delgado, y puesto que ocupa un gran volumen, es imposible realizar una alta capacidad en condiciones de volumen de batería dadas.

Cuando la densidad de compactación del grafito natural escamoso es de menos de 0,90 g/cm³, la zona de contacto entre las partículas puede no ser suficiente y, por tanto, pueden deteriorarse las propiedades adhesivas, y puede reducirse la densidad de energía por volumen unitario. Por otro lado, cuando la densidad de compactación de grafito natural escamoso supera 1,2 g/cm³, disminuyen la tortuosidad del electrodo y la humectabilidad del electrolito, dando como resultado una disminución en las características de rendimiento durante la carga y descarga provocando una reducción en la eficiencia inicial y el deterioro de propiedades a alta temperatura.

Además, en el material activo de electrodo negativo según la presente invención, el índice de orientación del electrodo puede ser de 10 a 15 a una porosidad del 28 % después de la laminación del grafito natural escamoso, y más preferiblemente de 11 a 14.

El índice de orientación indica el grado al que las estructuras cristalinas en el interior del electrodo negativo están dispuestas en una determinada dirección. Además, es posible comprobar la dirección en la que están orientados los cristales en el electrodo usando el índice de orientación, y el índice puede medirse mediante difracción de rayos X (XRD). Más específicamente, el índice de orientación es la razón de área ((004)/(110)) obtenida integrando la intensidad máxima del plano (110) y el plano (004) después de medir el plano (110) y el plano (004) del material activo de electrodo negativo incluido en el electrodo negativo mediante XRD, y más específicamente, las condiciones de medición mediante XRD son las siguientes.

- Objetivo: Cu (rayo de K α), monocromador de grafito
- Ranura: ranura de divergencia = 1 grado, ranura de recepción = 0,1 mm, ranura de dispersión = 1 grado
- Área de medición y ángulo de paso/tiempo de medición:

Plano (110): 76,5 grados < 2 θ < 78,5 grados, 0,01 grados/3 segundos

Plano (004): 53,5 grados < 2 θ < 56,0 grados, 0,01 grados/3 segundos.

En lo anterior, 2 θ representa el ángulo de difracción.

La medición de XRD es un ejemplo, y también pueden usarse otros métodos de medición.

El índice de orientación del electrodo negativo puede depender de la fuerza compresiva aplicada cuando se aplica y lamina el material activo de electrodo negativo en el colector de corriente de electrodo negativo. Cuando el índice de orientación está dentro del intervalo anterior, es posible obtener una alta densidad de energía por volumen unitario, y muestra no sólo una densidad de electro estable y alta durante la laminación, sino también una excelente adhesión de electrodo, mejorando de ese modo las características de ciclo y el fenómeno de hinchamiento. Cuando el índice de orientación es de menos de 10, disminuye la cristalinidad del material activo, de modo que es imposible lograr el objetivo de mejorar las características de hinchamiento y las características de ciclo de la presente invención. Cuando el índice de orientación supera 15, puesto que no insertan y desorben fácilmente los iones de litio, aumenta la resistencia de difusión y se produce la precipitación de litio durante la carga y descarga de alta tasa, deteriorando de ese modo las características de vida útil. Además, el índice de orientación se mide a una porosidad del 28 % después de la laminación porque la densidad de energía más alta puede obtenerse a una porosidad del 28 % cuando se fabrica un electrodo mediante laminación después de aplicar el material activo de electrodo.

A continuación, se describirá el grafito natural esferoidal usado en el material activo de electrodo negativo según la presente invención.

El grafito natural esferoidal puede obtenerse aplicando una fuerza mecánica externa al grafito natural general y realizando el tratamiento de esferoidización granulado. Por ejemplo, el grafito natural esferoidal se trata con un ácido o una base para el grafito natural escamoso, y luego se somete a esferoidización durante de 10 minutos a 30 minutos a una velocidad de rotor de 30 m/s a 100 m/s en un dispositivo de esferoidización, pero no se limita al mismo.

El diámetro de partícula promedio (D_{50}) del grafito natural esferoidal puede ser de 14 μm o menos, preferiblemente 11 μm o menos, y más preferiblemente de 9 a 11 μm . Cuando el diámetro de partícula promedio de grafito supera 14 μm , el tamaño de partícula se hace grande y disminuye la densidad de llenado. Además, a medida que se repiten la carga y la descarga, disminuye la propiedad de unión entre partículas y la propiedad de unión entre la partícula y el colector de corriente, dando como resultado una reducción significativa en las propiedades de ciclo e hinchamiento.

Además, en el material activo de electrodo negativo, el diámetro de partícula promedio del grafito natural escamoso puede ser igual a o mayor que el diámetro de partícula promedio del grafito natural esferoidal. Cuando el diámetro de partícula promedio del grafito natural esferoidal es mayor que el diámetro de partícula promedio del grafito natural escamoso, el grafito natural esferoidal no puede cargarse de manera uniforme entre los grafitos naturales escamosos, y puede reducirse la adhesión de electrodo y la densidad de compactación.

Más específicamente, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) del grafito natural esferoidal es de 0,5 a 1 veces el diámetro de partícula promedio (D_{50}) del grafito natural escamoso, y preferiblemente de 0,8 a 1 veces. Cuando la razón del diámetro de partícula promedio de grafito artificial y el diámetro de partícula promedio de grafito natural esferoidal está dentro del intervalo anterior, se mejora la densidad de llenado del material activo en el electrodo, y puede reducirse el área superficial específica del material activo para prevenir reacciones secundarias con el electrolito.

El grado de esferoidización del grafito natural esferoidal puede ser de 0,7 a 0,95, y más preferiblemente de 0,8 a 0,9. Cuando el grado de esferoidización está dentro del intervalo anterior, la forma del grafito natural esferoidal se vuelve cercana a la esfera, aumentando de ese modo la fase aparente de iones de litio en el electrolito, y la densidad de compactación puede aumentarse adicionalmente a medida que la forma del grafito natural esferoidal se vuelve uniforme.

Cuando el grado de esferoidización es de menos de 0,7, la superficie de las partículas de grafito natural esferoidal no es uniforme, dando como resultado un problema de baja adhesión de electrodo. Cuando el grado de esferoidización supera 0,95, ya que se requiere una gran cantidad de grafito natural para derivar un alto grado de grado de esferoidización, puede reducirse el rendimiento de producción del grafito natural esferoidal, lo que no es eficiente.

Además, la densidad de compactación del grafito natural esferoidal puede ser de 1,0 a 1,4 g/cm^3 , más preferiblemente de 1,2 a 1,3 g/cm^3 .

La densidad de compactación del grafito natural esferoidal se ve afectada por el diámetro de partícula del grafito natural esferoidal, y la densidad de compactación puede disminuir a medida que aumenta el tamaño de partícula del grafito natural esferoidal, y la densidad de compactación puede aumentar a medida que disminuye el tamaño de partícula del grafito natural. En general, para mejorar la adhesión entre el material activo y el colector de corriente de electrodo, es preferible tener una gran densidad de compactación porque la zona de adhesión aumenta cuando se aumenta la zona de contacto entre las partículas, mejorando de ese modo la adhesión.

Cuando la densidad de compactación del grafito natural esferoidal es de menos de 1,0 g/cm^3 , puede no ser suficiente la zona de contacto entre las partículas y, por tanto, pueden deteriorarse las propiedades adhesivas, y

puede reducirse la densidad de energía por volumen unitario. Por otro lado, cuando la densidad de compactación del grafito natural esferoidal supera $1,4 \text{ g/cm}^3$, disminuyen la tortuosidad del electrodo y la humectabilidad del electrolito, dando como resultado una disminución en las características de rendimiento la carga y descarga y provocando una reducción en la eficiencia inicial y el deterioro de las propiedades a alta temperatura.

Además, tal como se describió anteriormente, puesto que el diámetro de partícula promedio del grafito natural escamoso puede ser igual a o mayor que el del grafito natural esferoidal, y la densidad de compactación se ve afectada por el tamaño de partícula, la densidad de compactación del grafito natural escamoso puede ser igual a o más pequeña que la del grafito natural esferoidal.

A continuación, el grafito natural esferoidal puede tener un índice de orientación de 5 a 14 a una porosidad del 28 % después de la laminación, y preferiblemente de 8 a 11. Cuando el índice de orientación está dentro del intervalo anterior, es posible no sólo presentar una densidad de electrodo estable y alta durante la laminación, sino también presentar una excelente adhesión de electrodo, mejorando de ese modo las características de ciclo y el hinchamiento.

Cuando el índice de orientación es de menos de 5, disminuye la cristalinidad del material activo, de modo que es imposible lograr el objetivo de mejorar las características de hinchamiento y las características de ciclo de la presente invención. Cuando el índice de orientación supera 14, puesto que no se insertan y desorben fácilmente los iones de litio, aumenta la resistencia a la difusión y se produce la precipitación del litio durante la carga y descarga de alta tasa, deteriorándose de ese modo las características de vida útil.

Además, el material activo de electrodo negativo según la presente invención puede incluir del 40 al 60 % en peso del grafito natural escamoso con respecto al peso total del material activo de electrodo negativo, preferiblemente del 45 al 55 % en peso. De manera similar, el material activo de electrodo negativo puede incluir del 40 al 60 % en peso del grafito natural esferoidal con respecto al peso total del material activo de electrodo negativo, preferiblemente del 45 al 55 % en peso. Más preferiblemente, la razón en peso de las partículas de grafito natural esferoidal y de grafito natural escamoso puede ser 1 : 1. Dentro del intervalo anterior, pueden mezclarse de manera uniforme las partículas de grafito natural escamoso y las partículas de grafito natural esferoidal, y puede mejorarse el rendimiento del electrodo.

En el material activo de electrodo negativo, cuando el contenido del grafito natural escamoso es de menos del 40 % y el contenido de grafito natural esferoidal supera el 60 %, puede aumentar demasiado el contenido de grafito natural esferoidal, lo que puede conducir a la repetición de la contracción y expansión de las partículas de grafito natural esferoidal en el momento de la repetición de la carga/descarga de la batería, y el deterioro de las características de ciclo de la batería ya que el trayecto conductor entre las partículas se aleja. Por el contrario, cuando el contenido del grafito natural escamoso es mayor del 60 % y el contenido de grafito natural esferoidal es de menos del 40 %, el contenido del grafito natural escamoso, que tiene una forma relativamente no uniforme, puede aumentar de manera excesiva, de modo que puede disminuir la densidad de llenado del material activo y, por consiguiente, pueden deteriorarse las características de tasa y las características de rendimiento.

Además, cuando se usa mucho uno de grafito natural escamoso y grafito natural esferoidal, los poros en la capa de material activo de electrodo negativo están presentes de manera excesiva debido a la morfología de cada partícula, por lo que no se realiza uniforme el llenado entre el grafito natural escamoso y el grafito natural esferoidal. Como resultado, pueden volverse deficientes la adhesión entre las partículas en el material activo de electrodo negativo y la adhesión entre el material activo de electrodo negativo y el colector de corriente. Cuando las cantidades del grafito natural escamoso y el grafito natural esferoidal se ajustan en el intervalo anterior, se reducen los poros en la capa de material activo de electrodo negativo, y puesto que el grafito natural escamoso y el grafito natural esferoidal son solidarios de manera uniforme entre sí, puede mejorarse la adhesión de electrodo.

La presente invención también proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria que contiene el material activo de electrodo negativo.

La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la estructura de un electrodo negativo para una batería secundaria que incluye un material activo de electrodo negativo según la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 1, el electrodo 10 negativo puede prepararse aplicando una mezcla de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo en el colector 11 de corriente y secándola, y la mezcla de electrodo negativo puede incluir además opcionalmente un aglutinante, un material conductor y un material de carga, si es necesario. En este momento, como material activo de electrodo negativo, puede usarse una mezcla del grafito 12 natural escamoso y grafito 13 natural escamoso mencionados anteriormente.

La lámina para el colector de electrodo negativo generalmente tiene un grosor de 3 a 500 micrómetros. El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería, y los ejemplos del mismo incluyen cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre o acero inoxidable de los que se ha tratado la superficie con carbono,

níquel, titanio, plata o similares, aleación de aluminio-cadmio, o similar. Además, como el colector de corriente de electrodo positivo, puede formarse una irregularidad fina sobre la superficie para mejorar la fuerza de unión del material activo de electrodo negativo, y puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma y un material textil no tejido.

El material conductor se añade habitualmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso basado en el peso total de la mezcla que incluye el material activo de electrodo negativo. Un material conductor de este tipo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar un cambio químico en la batería, y los ejemplos del mismo incluyen grafito tal como grafito natural y grafito artificial; negro de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibra de carbono y fibra de metal; polvos de metal tales como polvo de fluoruro de carbono, aluminio y níquel; fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; y materiales conductores tales como derivados de polifenileno y similares.

El aglutinante se añade una cantidad del 1 al 30 % en peso, basado en el peso total de la mezcla que contiene el material activo de electrodo negativo, como componente que ayuda en la unión entre el material activo y el material conductor y la unión al colector de corriente. Los ejemplos de tales aglutinantes incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butileno, caucho fluorado, diversos copolímeros y similares.

La carga se usa opcionalmente como componente para inhibir la expansión de un electrodo, y no está particularmente limitada siempre que sea un material fibroso sin provocar un cambio químico en la batería. Los ejemplos de la carga incluyen polímeros de olefina tales como polietileno y polipropileno; materiales fibrosos tales como fibras de vidrio y fibras de carbono.

Otros componentes, tales como modificadores de la viscosidad, promotores de la adhesión, y similares pueden incluirse además opcionalmente o en combinación de dos o más. El modificador de la viscosidad es un componente que ajusta la viscosidad de la mezcla de electrodo de modo que el procedimiento de mezclado de la mezcla de electrodo y el procedimiento de recubrimiento en el colector de corriente del mismo pueda ser sencillo, y puede añadirse hasta el 30 % en peso basado en el peso total de la mezcla de electrodo negativo. Los ejemplos de un modificador de la viscosidad de este tipo incluyen carboximetilcelulosa, poli(fluoruro de vinilideno), y similares, pero no se limitan a los mismos. En algunos casos, el disolvente descrito anteriormente puede servir como un modificador de la viscosidad.

El promotor de la adhesión es un componente auxiliar añadido para mejorar la adhesión del material activo al colector de corriente y puede añadirse en menos del 10 % en peso en comparación con el aglutinante, y algunos ejemplos del mismo incluyen ácido oxálico, ácido adípico, ácido fórmico, derivados de ácido acrílico, derivados de ácido itacónico, y similares.

La presente invención también proporciona una batería secundaria producida mediante el método. Específicamente, la batería secundaria incluye al menos dos electrodos de la batería secundaria fabricados mediante la presente invención y tiene una estructura en la que está incorporado el conjunto de electrodo en la carcasa de batería, en la que se enrolla el conjunto de electrodo con un separador interpuesto entre los electrodos de la batería secundaria y tiene una estructura en la que el conjunto de electrodo se impregna con un electrolito no acuoso que contiene sal de litio. El electrodo para la batería secundaria puede ser un electrodo positivo y/o un electrodo negativo. En este momento, puede usarse el electrodo negativo descrito anteriormente, y el electrodo negativo puede fabricarse como una batería secundaria de litio después de ensamblarse como un conjunto de electrodo y sellarse en una carcasa de batería junto con un electrolito, seguido de un procedimiento de activación. La batería secundaria puede ser una batería cilíndrica, una batería prismática, una batería de tipo bolsa o una batería de tipo botón, y la forma y la estructura de la batería no está particularmente limitada.

El conjunto de electrodo no está particularmente limitado siempre que tenga una estructura hecha de un electrodo positivo y un electrodo negativo y un separador interpuesto entre los mismos, por ejemplo, una estructura de plegamiento, o una estructura apilada, o una estructura de tipo apilamiento/plegamiento (SNF), o una estructura de tipo laminación/apilamiento (LNS).

El conjunto de electrodo de tipo plegamiento incluye al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo, y al menos un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y, el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo pueden tener una estructura en la que un extremo y el otro extremo no se cruzan entre sí.

Además, el conjunto de electrodo de tipo apilamiento incluye al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo, y al menos un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y, el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo pueden tener una estructura en la que un extremo y el otro extremo se

cruzan entre sí.

5 El conjunto de electrodo de tipo apilamiento/plegamiento incluye al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo, y al menos un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y el separador incluye un primer separador y un segundo separador. Además, el electrodo positivo, el primer separador y el electrodo negativo pueden tener una estructura en la que un extremo y el otro extremo no se cruzan entre sí. El segundo separador puede tener una estructura que rodea un lado de electrodo en el que no se forma una lengüeta de electrodo.

10 El conjunto de electrodo de la estructura laminación-apilamiento puede incluir uno o más electrodos mejorados que tienen un material laminado, laminado sobre una o ambas superficies de los mismos. El electrodo mejorado, por ejemplo, puede implementarse en una estructura en la que el separador está unido a una superficie del electrodo positivo o el electrodo negativo. Además, el separador puede implementarse en una estructura que está unida a ambos lados del electrodo positivo o a ambos lados del electrodo negativo. Además, el electrodo positivo, el
15 separador y el electrodo negativo pueden implementarse en una estructura que está unida a cada uno de los otros en un estado en el que el separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

20 En la batería secundaria según la presente invención, el electrodo positivo puede prepararse aplicando una mezcla de electrodo que contiene un material activo de electrodo positivo en un colector de corriente y secándola, y la mezcla de electrodo positivo puede incluir además opcionalmente un aglutinante, un material conductor, una carga, y similares, si es necesario.

25 En la presente invención, el colector de electrodo positivo generalmente tiene un grosor de 3 a 500 micrómetros. El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Los ejemplos del colector de corriente de electrodo positivo incluyen acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado o aluminio o acero inoxidable de los que se ha tratado la superficie con carbono, níquel, titanio, plata, o similares. El colector de corriente puede tener irregularidades finas sobre la superficie del mismo para aumentar la adhesión del material activo de electrodo positivo, y son posibles
30 diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma y un material textil no tejido.

35 En la presente invención, el material activo de electrodo positivo es un material capaz de provocar una reacción electroquímica y un óxido de litio-metal de transición, y contiene dos o más metales de transición. Los ejemplos de los mismos incluyen: compuestos de tipo estratificado tales como óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) y óxido de litio-níquel (LiNiO_2) sustituido con uno o más metales de transición; el óxido de litio-manganeso sustituido con uno o más metales de transición; el óxido de litio-níquel representado por la fórmula $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (en la que $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}, \text{Cr}, \text{Zn}$ o Ga y contiene al menos uno de los elementos anteriores, $0,01 \leq y \leq 0,7$); el óxido compuesto de litio-níquel-cobalto-manganeso representado por la fórmula $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{A}_e$ tal como $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, etc. (en la que $-0,5 \leq z \leq 0,5$, $0,1 \leq b \leq 0,8$, $0,1 \leq c \leq 0,8$, $0 \leq d \leq 0,2$, $0 \leq e \leq 0,2$, $b+c+d < 1$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Si}$ o Y y $\text{A} = \text{F}, \text{P}$ o Cl); fosfato de metal de litio a base de olivino representado por la fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{PO}_{4-z}\text{X}_z$ (en la que $\text{M} =$ transición metal, preferiblemente $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ o Ni , $\text{M}' = \text{Al}, \text{Mg}$ o Ti , $\text{X} = \text{F}, \text{S}$ o N , y $-0,5 \leq x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,1$).

45 En el electrodo positivo, los materiales aditivos tales como un aglutinante, un material conductor y un material de carga son tal como se describió anteriormente.

50 El separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se usa una película delgada aislante que tiene alta permeabilidad de iones y resistencia mecánica. El diámetro de poro del separador es generalmente de 0,01 a 10 micrómetros, y el grosor es generalmente de 5 a 300 micrómetros. Los ejemplos de un separador de este tipo incluyen polímeros a base de olefinas tales como polipropileno que es químicamente resistente e hidrófobo; una lámina o un material textil no tejido hecho de fibra de vidrio, polietileno o similar. Cuando un electrolito sólido tal como un polímero se usa como electrolito, el electrolito sólido también puede servir como separador.

55 El electrolito no acuoso que contiene sal de litio disolución consiste en un electrolito y una sal de litio. Y se usan un disolvente orgánico no acuoso, un electrolito sólido orgánico, un electrolito sólido inorgánico, y similares como disolución de electrolito.

60 Los ejemplos del disolvente orgánico no acuoso incluyen N-metil-2-pirrolidiona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxifurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster del ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éteres, pirofosfato de metilo, propionato de etilo, etc.

65 Los ejemplos del electrolito sólido orgánico incluyen un electrolito polimérico tal como un derivado de polietileno, un

derivado de poli(óxido de etileno), un derivado de poli(óxido de propileno), un polímero de éster de fosfato, una lisina de poliagitación, un sulfuro de poliéster, un poli(alcohol vinílico), un poli(fluoruro de vinilideno), un polimerizador que incluye un grupo de disociación iónico, y similares.

- 5 Los ejemplos del electrolito sólido inorgánico incluyen nitruros, haluros y sulfatos de Li tal como Li_3N , LiI, Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ y $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$.

10 La sal de litio es una sustancia que es soluble en el electrolito no acuoso. Los ejemplos de la sal de litio incluyen LiCl, LiBr, LiI, LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborano-litio, ácido carboxílico alifático inferior-litio, 4-fenilborato de litio, imida de litio y similares.

15 Para el propósito de mejorar las características de carga/descarga, retardancia de la llama, etc., pueden añadirse al electrolito piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, derivado de nitrobenzoceno, azufre, tinte de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, etc. En algunos casos, puede añadirse adicionalmente un disolvente que contiene halógeno tal como tetracloruro de carbono o trifluoruro de etileno para conferir inflamabilidad, o puede añadirse adicionalmente un gas de dióxido de carbono para mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, y pueden añadirse adicionalmente FEC (carbonato de fluorometileno), PRS (propenosultona), y similares.

20 En un ejemplo preferido, puede añadirse una sal de litio tal como LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ a un disolvente mixto de un carbonato cíclico de EC o PC que es un disolvente altamente dieléctrico y un carbonato lineal de DEC, DMC o EMC que es un disolvente de baja viscosidad para preparar de ese modo un electrolito no acuoso que contiene una sal de litio.

25 Además, la presente invención proporciona un método para fabricar un electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo.

30 El método para preparar el electrodo negativo incluye preparar una mezcla de electrodo negativo y aplicar la mezcla de electrodo negativo en un colector de corriente y luego secándola.

Además, el material activo de electrodo negativo incluido en la mezcla de electrodo negativo incluye una mezcla de grafito natural escamoso y grafito natural esférico.

35 Específicamente, puede usarse el material activo de electrodo negativo.

Más específicamente, en el método de fabricar el electrodo negativo, preparar la mezcla de electrodo negativo puede incluir someter a esferoidización grafito natural; preparar grafito natural escamoso; y mezclar el grafito natural esférico y el grafito natural escamoso.

40 La etapa de esferoidización del grafito natural es una etapa de esferoidización aplicando una fuerza mecánica externa al grafito natural escamoso general. Tal como se describió anteriormente, puede obtenerse tratando grafito natural escamoso con un ácido o una base y luego sometiendo a esferoidización a una velocidad de rotor de 30 m/s a 100 m/s en un dispositivo de esferoidización durante de 10 a 30 minutos.

45 Además, someter a esferoidización el grafito natural y preparar el grafito natural escamoso puede incluir además clasificar las partículas de grafito natural esférico y de grafito natural escamoso de modo que la distribución de tamaño de partícula se vuelva uniforme.

50 A través de la etapa de clasificación, puede ajustarse el diámetro de partícula promedio (D_{50}) del grafito natural esférico y el grafito natural escamoso según los valores numéricos descritos anteriormente.

55 El procedimiento de clasificación puede llevarse a cabo mediante cualquier método, pero es apropiado realizarlo mediante un procedimiento de clasificación por flujo de aire. En el caso de realizar el procedimiento de clasificación por flujo de aire, las condiciones del procedimiento de clasificación por flujo de aire pueden ajustarse de manera apropiada según el tipo del material activo.

60 Cuando se preparan grafito natural esférico y grafito natural escamoso, se mezclan el grafito natural esférico y el grafito natural escamoso, y el método de mezclado no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede usarse uno que tenga un troceador de alta velocidad tal como una mezcladora Henschel o una mezcladora Spartan Luther, o una mezcladora Nauter o una mezcladora horizontal con cinta helicoidal para el mezclado uniforme a alta velocidad.

65 Se mezclan el grafito natural esférico y el grafito natural escamoso, se añaden un aglutinante y un material conductor, y se añade a los mismos un disolvente tal como agua para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo. Si es necesario, puede incluirse adicionalmente un espesante tal como carboximetilcelulosa (CMC).

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, las realizaciones según la presente invención pueden modificarse para dar diversas otras formas, y no debe interpretarse que el alcance de la presente invención se limita a los ejemplos descritos a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan para describir más completamente la presente invención a los expertos en la técnica.

[Ejemplo 1]

10 Preparación de electrodo negativo

Se preparó un electrodo negativo usando un material activo de electrodo negativo que contiene el 50 % en peso de grafito natural escamoso y el 50 % en peso de grafito natural esferoidal. Específicamente, el grafito natural escamoso, que se ha granulado y convertido en partículas secundarias y tiene un tamaño de partícula pequeño, y grafito natural, que tiene un tamaño de partícula pequeño y tiene un grado de esferoidización y densidad de compactación altos, se usaron como material activo de electrodo negativo.

El grafito natural escamoso tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 12 μm , un grado de esferoidización de 0,5, una densidad de compactación de 1,0 g/cm^3 , y un índice de orientación de electrodo de 11 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo. El grafito natural esferoidal tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 10 μm , un grado de esferoidización de 0,9, una densidad de compactación de 1,3 g/cm^3 , y un índice de orientación de electrodo de 8 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo.

Se mezclaron grafito natural usado como material activo de electrodo negativo, SuperC65 usado como material conductor, caucho de estireno-butadieno (SBR) usado como aglutinante, y carboximetilcelulosa (CMC) usada como espesante a una razón en peso de 96,6: 1: 1,3: 1,1, respectivamente, y se añadió agua para preparar una suspensión.

Se aplicó la suspensión preparada tal como se describió anteriormente a una lámina de cobre, y se preparó un electrodo negativo que tenía un área de 1,4875 cm^2 en secado a vacío a aproximadamente 130 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 horas. En este momento, se preparó la carga del electrodo negativo para que fuera de 3,61 mAh/cm^2 .

Preparación de celdas de batería

Se recubrió el material activo de electrodo negativo sobre una lámina de cobre para preparar un electrodo negativo de modo que la cantidad de carga era de 3,61 mAh/cm^2 en un área de 1,7671 cm^2 . Además, se aplicó una mezcla de electrodo positivo que contenía LiCoO_2 (LCO) como material activo de electrodo positivo a la lámina de aluminio para preparar un contraelectrodo de 1,4875 cm^2 . Se fabricó un conjunto de electrodo interponiendo un separador de polietileno entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Luego, se añadió LiPF_6 1M a un disolvente en el que el 0,5 % en peso del aditivo del electrolito no acuoso VC, que se generó mezclando carbonato de etileno (EC) con carbonato de dietileno (DEC) en una razón volumétrica de 1 : 4, para preparar de ese modo una disolución no acuosa de electrolito, que luego se inyectó en el conjunto de electrodo. Se colocó el conjunto de electrodo en una carcasa para producir una batería secundaria de celda completa de tipo botón.

Además, se recubrió el material activo de electrodo negativo sobre una lámina de cobre para preparar un electrodo de trabajo (electrodo negativo) de modo que la cantidad de carga era de 3,61 mAh/cm^2 en un área de 1,4875 cm^2 , y se usó metal de litio que tenía un área de 1,7671 cm^2 como contraelectrodo (electrodo positivo). Se fabricó un conjunto de electrodo interponiendo un separador de polietileno entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Luego, se añadió LiPF_6 1M a un disolvente en el que el 0,5 % en peso del aditivo del electrolito no acuoso VC, que se generó mezclando carbonato de etileno (EC) con carbonato de dietileno (DEC) en una razón volumétrica de 1 : 4, para preparar de ese modo una disolución no acuosa de electrolito, que luego se inyectó en el conjunto de electrodo. Se colocó el conjunto de electrodo en una carcasa para producir una batería secundaria de semicelda de tipo botón.

[Ejemplo 2]

55 Preparación de electrodo negativo

Se preparó un electrodo negativo usando un material activo de electrodo negativo que contenía el 50 % en peso de grafito natural escamoso y el 50 % en peso de grafito natural esferoidal. Específicamente, el grafito natural escamoso, que se ha granulado y convertido en partículas secundarias y que tiene un tamaño de partícula pequeño, y grafito natural, que tiene un tamaño de partícula pequeño y tiene un grado de esferoidización y una densidad de compactación altos, se usaron como material activo de electrodo negativo.

El grafito natural escamoso tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 13 μm , un grado de esferoidización de 0,4, una densidad de compactación de 0,9 g/cm^3 , y un índice de orientación de electrodo de 14 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo. El grafito natural esferoidal tenía un diámetro de partícula promedio

(D₅₀) de 11 μm, un grado de esferoidización de 0,8, una densidad de compactación de 1,2 g/cm³ y un índice de orientación de electrodo de 11 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo.

5 Se mezclaron el grafito natural usado como material activo de electrodo negativo, SuperC65 usado como material conductor, caucho de estireno-butadieno (SBR) usado como aglutinante y carboximetilcelulosa (CMC) usada como espesante a una razón en peso de 96,6: 1: 1,3: 1,1, respectivamente, y se añadió agua para preparar una suspensión.

10 Se aplicó la suspensión preparada tal como se describió anteriormente a una lámina de cobre, y se preparó un electrodo negativo que tenía un área de 1,4875 cm² en secado a vacío a aproximadamente 130 °C durante 10 horas. En este momento, se preparó la carga del electrodo negativo para que fuera de 3,61mAh/cm².

Preparación de celdas de batería

15 Se usó el material activo de electrodo negativo del ejemplo 2 para preparar una batería (batería de celda completa y de semicelda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 1.

[Ejemplo 3]

20 Se prepararon un electrodo negativo y una batería (batería de celda completa y de semicelda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó el material activo de electrodo negativo que contenía el 60 % en peso del grafito natural escamoso del ejemplo 1 y el 40 % en peso del grafito natural esferoidal del ejemplo 1.

[Ejemplo 4]

25 Se prepararon un electrodo negativo y una batería (batería de celda completa y de semicelda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó el material activo de electrodo negativo que contenía el 40 % en peso del grafito natural escamoso del ejemplo 1 y el 60 % en peso del grafito natural esferoidal del ejemplo 1.

30 [Ejemplo 5]

En el material activo de electrodo negativo, se prepararon un electrodo negativo y una batería (batería de celda completa y de semicelda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el diámetro de partícula promedio del grafito natural escamoso era de 14 μm.

35 [Ejemplo 6]

En el material activo de electrodo negativo, se prepararon un electrodo negativo y una batería (batería de celda completa y de semicelda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el diámetro de partícula promedio del grafito natural escamoso era de 15 μm.

[Ejemplo 7]

45 En el material activo de electrodo negativo, se prepararon un electrodo negativo y una batería (batería de celda completa y de semicelda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el grado de esferoidización de grafito natural esferoidal era de 0,7 y la densidad de compactación era de 1,10 g/cm³.

[Ejemplo comparativo 1]

50 Se prepararon un electrodo negativo y una batería (batería de celda completa y de semicelda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó el material activo de electrodo negativo que contenía el 75 % en peso del grafito natural escamoso del ejemplo 1 y el 25 % en peso del grafito natural esferoidal del ejemplo 1.

55 [Ejemplo comparativo 2]

Se prepararon un electrodo negativo y una batería (batería de celda completa y de semicelda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó el material activo de electrodo negativo que contenía el 65 % en peso del grafito natural escamoso del ejemplo 1 y el 35 % en peso del grafito natural esferoidal del ejemplo 1.

60 [Ejemplo comparativo 3]

Se prepararon un electrodo negativo y una batería (batería de celda completa y de semicelda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó el material activo de electrodo negativo que contenía el 35 % en peso del grafito natural escamoso del ejemplo 1 y el 65 % en peso del grafito natural esferoidal del ejemplo 1.

65

[Ejemplo comparativo 4]

5 Se prepararon un electrodo negativo y una batería (batería de celda completa y de semicelda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó el material activo de electrodo negativo que contenía el 25 % en peso del grafito natural escamoso del ejemplo 1 y el 75 % en peso del grafito natural esferoidal del ejemplo 1.

[Ejemplo comparativo 5]

10 Se preparó un electrodo negativo usando un material activo de electrodo negativo que contenía el 50 % en peso de grafito natural escamoso y el 50 % en peso de grafito natural esferoidal. Específicamente, el grafito natural escamoso, que se ha granulado y convertido en partículas secundarias y tiene un tamaño de partícula grande, y el grafito natural, que tiene un tamaño de partícula pequeño y tiene un grado de esferoidización y una densidad de compactación altos, se usaron como material activo de electrodo negativo.

15 El grafito natural escamoso tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 16 μm , un grado de esferoidización de 0,3, a densidad de compactación de 0,9 g/cm^3 y un índice de orientación de electrodo de 18 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo. El grafito natural esferoidal tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 10 μm , un grado de esferoidización de 0,9, una densidad de compactación de 1,3 g/cm^3 y un índice de orientación de electrodo de 8 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo.

20 Se fabricó una batería de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se fabricaron un electrodo negativo y una celda completa de tipo botón y una semicelda de tipo botón que incluían el electrodo negativo usando el material activo de electrodo negativo.

[Ejemplo comparativo 6]

25 Se preparó un electrodo negativo usando un material activo de electrodo negativo que contenía el 50 % en peso de grafito natural escamoso y el 50 % en peso de grafito natural esferoidal. Específicamente, el grafito natural escamoso, que se ha granulado y convertido en partículas secundarias y tiene un tamaño de partícula pequeño, y el grafito natural, que tiene un tamaño de partícula grande y tiene un grado de esferoidización y una densidad de compactación altos, se usaron como material activo de electrodo negativo.

30 El grafito natural escamoso tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 12 μm , un grado de esferoidización de 0,5, una densidad de compactación de 1,0 g/cm^3 y un índice de orientación de electrodo de 11 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo. El grafito natural esferoidal tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 17 μm , un grado de esferoidización de 0,8, una densidad de compactación de 1,2 g/cm^3 y un índice de orientación de electrodo de 18 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo.

35 Se fabricó una batería de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se fabricaron un electrodo negativo y una celda completa de tipo botón y una semicelda de tipo botón que incluían el electrodo negativo usando el material activo de electrodo negativo.

[Ejemplo comparativo 7]

40 Se preparó un electrodo negativo usando un material activo de electrodo negativo que contenía el 50 % en peso de grafito natural escamoso y el 50 % en peso de grafito natural esferoidal. Específicamente, el grafito natural escamoso, que se ha granulado y convertido en partículas secundarias y tiene un tamaño de partícula pequeño, y el grafito natural, que tiene un tamaño de partícula grande y tiene un grado de esferoidización y una densidad de compactación bajos, se usaron como material activo de electrodo negativo.

45 El grafito natural escamoso tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 12 μm , un grado de esferoidización de 0,5, una densidad de compactación de 1,0 g/cm^3 y un índice de orientación de electrodo de 11 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo. El grafito natural esferoidal tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 17 μm , un grado de esferoidización de 0,3, una densidad de compactación de 0,8 g/cm^3 y un índice de orientación de electrodo de 28 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo.

50 Se fabricó una batería de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se fabricaron un electrodo negativo y una celda completa de tipo botón y una semicelda de tipo botón que incluían el electrodo negativo usando el material activo de electrodo negativo.

[Ejemplo comparativo 8]

55 Se preparó un electrodo negativo usando un material activo de electrodo negativo que contenía el 50 % en peso de grafito natural esferoidal y el 50 % en peso de otro grafito natural esferoidal. Específicamente, el grafito natural esferoidal que tenía un grado de esferoidización y una densidad de compactación bajos y que tenía un diámetro de

partícula grande y otro grafito natural esferoidal que tenía un grado de esferoidización y una densidad de compactación bajos y un diámetro de partícula grande se usaron como material activo de electrodo negativo.

5 El grafito natural esferoidal tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 21 μm , un grado de esferoidización de 0,5, una densidad de compactación de 0,8 g/cm^3 y un índice de orientación de electrodo de 35 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo. El otro grafito natural esferoidal tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 17 μm , un grado de esferoidización de 0,3, una densidad de compactación de 0,8 g/cm^3 y un índice de orientación de electrodo de 28 a una porosidad del 28 % después de la laminación del electrodo.

10 Se fabricó una batería de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se fabricaron un electrodo negativo y una celda completa de tipo botón y una semicelda de tipo botón que incluían el electrodo negativo usando el material activo de electrodo negativo. La tabla 1 a continuación muestra las razones de contenido del grafito natural escamoso y el grafito natural esferoidal usados en los ejemplos y los ejemplos comparativos, y la tabla 2 muestra las propiedades físicas de cada grafito natural.

15 [Tabla 1]

División	Grafito natural escamoso (% en peso)	Grafito natural esferoidal (% en peso)
Ejemplo 1	50	50
Ejemplo 2	50	50
Ejemplo 3	60	40
Ejemplo 4	40	60
Ejemplo 5	50	50
Ejemplo 6	50	50
Ejemplo 7	50	50
Ejemplo comparativo 1	75	25
Ejemplo comparativo 2	65	35
Ejemplo comparativo 3	35	65
Ejemplo comparativo 4	25	75
Ejemplo comparativo 5	50	50
Ejemplo comparativo 6	50	50
Ejemplo comparativo 7	50	50
Ejemplo comparativo 8	50	50

20 (El ejemplo comparativo 8 no es una mezcla de grafito natural escamoso y grafito natural esferoidal, sino que es una mezcla de dos grafitos naturales esferoidales con diferentes propiedades físicas)

[Tabla 2]

División	Propiedades de grafito natural escamoso				Propiedades de grafito natural esferoidal			
	$D_{50}(\mu\text{m})$	Grado de esferoidización	Densidad de compactación (g/cm^3)	OI	$D_{50}(\mu\text{m})$	Grado de esferoidización	Densidad de compactación (g/cm^3)	OI
Ejemplo 1	12	0,5	1	11	10	0,9	1,3	8
Ejemplo 2	13	0,4	0,9	14	11	0,8	1,2	11
Ejemplo 3	12	0,5	1	11	10	0,9	1,3	8
Ejemplo 4	12	0,5	1	11	10	0,9	1,3	8

Ejemplo 5	14	0,5	1	11	10	0,9	1,3	8
Ejemplo 6	15	0,5	1	11	10	0,9	1,3	8
Ejemplo 7	12	0,5	1	11	10	0,7	1,1	8
Ejemplo comparativo 1	12	0,5	1	11	10	0,9	1,3	8
Ejemplo comparativo 2	12	0,5	1	11	10	0,9	1,3	8
Ejemplo comparativo 3	12	0,5	1	11	10	0,9	1,3	8
Ejemplo comparativo 4	12	0,5	1	11	10	0,9	1,3	8
Ejemplo comparativo 5	16	0,3	0,9	18	10	0,9	1,3	8
Ejemplo comparativo 6	12	0,5	1	11	17	0,8	1,2	18
Ejemplo comparativo 7	12	0,5	1	11	17	0,3	0,8	28
Ejemplo comparativo 8	21	0,5	0,8	35	17	0,3	0,8	28

(El ejemplo comparativo 8 no es una mezcla de grafito natural escamoso y grafito natural esférico, sino que es una mezcla de dos grafitos naturales esféricos con diferentes propiedades físicas)

5 [Ejemplo experimental 1]

Prueba de hinchamiento según SOC *in situ*

10 Se determine el intervalo de carga para permitir que el SOC pasara desde el 0 hasta el 95 % usando la celda completa de tipo botón fabricada, y se expresó en cambio en el grosor del electrodo negativo durante la carga y descarga como la razón de hinchamiento (%) mientras se cargaba el primer ciclo a 0,1C, el segundo ciclo a 0,2C, y del tercer al 30° ciclo a 0,5C. Los resultados se muestran en la tabla 3.

15 [Ejemplo experimental 2]

Prueba de revestimiento de Li

20 Se cargó y descargó la semicelda a 1C durante 3 ciclos usando la semicelda de tipo botón preparada, y luego se cargó a 3C durante 15 minutos para en primer lugar diferenciar el perfil. En este momento, se comprobó el punto de inflexión que aparece en dQ/dV para cuantificar el SOC del revestimiento de litio SOC (SOC del revestimiento de Li, %), que es el SOC en el momento de la precipitación del litio sobre la superficie de electrodo negativo. Los resultados se muestran en la tabla 3.

25 [Ejemplo experimental 3]

Prueba de resistencia al desprendimiento (adhesión) del electrodo negativo

30 Se laminó el electrodo negativo al 28 % de porosidad para realizar la prueba de resistencia al desprendimiento. En este momento, usando el portaobjetos de vidrio, se dirigen los electrodos a una dirección en ángulo recto de 90 grados, y se desprendió el colector de corriente para medir la adhesión de electrodo (resistencia al desprendimiento), y los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

División	Razón de hinchamiento (%)	SOC del revestimiento de Li (%)	Adhesión de electrodo (gf)
Ejemplo 1	21,3	46	37
Ejemplo 2	22,2	44	35
Ejemplo 3	21,7	43	34
Ejemplo 4	22,1	45	36
Ejemplo 5	23,5	43	35
Ejemplo 6	23,2	42	32
Ejemplo 7	23,8	44	35
Ejemplo comparativo 1	28,5	35	26
Ejemplo comparativo 2	28,1	36	24
Ejemplo comparativo 3	29,5	34	27
Ejemplo comparativo 4	29,7	32	24
Ejemplo comparativo 5	29,5	30	26
Ejemplo comparativo 6	29,8	33	23
Ejemplo comparativo 7	32,6	27	21
Ejemplo comparativo 8	34,7	22	24

- 5 Tal como puede observarse en la tabla 1, en los ejemplos 1 y 2 usando el material activo de electrodo negativo según la presente invención, se han usado el grafito natural escamoso que se ha convertido en partículas secundarias y el grafito natural esferoidal que tiene un grado de esferoidización y una densidad de compactación altos. Se observa que las características de hinchamiento y las características de ciclo se han mejorado en los ejemplos 1 y 2, en comparación con el ejemplo comparativo 5 usando un grafito natural escamoso que tiene un tamaño de partícula grande, el ejemplo comparativo 6 usando un grafito natural esferoidal que tiene un tamaño de partícula grande, y el ejemplo comparativo 7 usando un grafito natural que tiene un grado de esferoidización bajo y una densidad de compactación baja. De manera similar, se observa que las propiedades de hinchamiento y las características de ciclo se han mejorado en el ejemplo 1 y el ejemplo 2 en comparación con el ejemplo comparativo 8 usando un grafito natural esferoidal con un grado de esferoidización y una densidad de compactación deficientes.
- 10
- 15 Además, con respecto a la razón de contenido de grafito natural escamoso y grafito natural esferoidal, puede observarse que las características de hinchamiento y las características de ciclo se han mejorado en los ejemplos 1 a 4, en los que la razón de contenido de grafito natural escamoso y grafito natural esferoidal está dentro del intervalo anterior, en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 4.
- 20 Finalmente, puede observarse que las características de hinchamiento y las características de ciclo se han mejorado en el ejemplo 1 y los ejemplos 5 a 7, en los que el tamaño de partícula del grafito natural esferoidal está dentro del alcance de la presente invención, en comparación con el ejemplo comparativo 6.

25 La descripción anterior es simplemente ilustrativa de la idea técnica de la presente invención, y los expertos en la técnica a la que pertenece la presente invención pueden realizar diversas modificaciones y variaciones sin apartarse de las características esenciales de la presente tal como se definen en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción de números de referencia

- 30 10: electrodo negativo
11: colector de corriente

12: grafito natural escamoso

13: grafito natural esferoidal

5

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria,
 5 en el que el material activo de electrodo negativo es una mezcla de grafito natural escamoso y grafito natural esferoidal,
 en el que el grafito natural escamoso tiene un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 10 a 15 μm y el grado de esferoidización del grafito natural escamoso es de 0,4 a 0,6,
 10 en el que el grafito natural esferoidal tiene un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 14 μm o menos y el grado de esferoidización del grafito natural esferoidal es de 0,7 a 0,95,
 15 determinándose el diámetro de partícula promedio mediante un método de difracción láser y determinándose el grado de esferoidización tal como se describe en la descripción, en el que el grado de esferoidización se define como la razón del diámetro más corto con respecto al diámetro largo,
 20 y en el que el material activo de electrodo negativo comprende del 40 al 60 % en peso del grafito natural escamoso y del 40 al 60 % en peso del grafito natural esferoidal basado en el peso total del material activo de electrodo negativo.
2. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el grafito natural escamoso se granula y se convierte en partículas secundarias.
- 25 3. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo comprende del 45 al 55 % en peso del grafito natural escamoso y del 45 al 55 % en peso del grafito natural esferoidal basado en el peso total del material activo de electrodo negativo.
- 30 4. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el grafito natural escamoso tiene un diámetro de partícula promedio de 12 a 15 μm , y el grafito natural esferoidal tiene un diámetro de partícula promedio de 9 a 11 μm .
- 35 5. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el grafito natural escamoso tiene un diámetro de partícula promedio igual a o mayor que el del grafito natural esferoidal.
6. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la densidad de compactación del grafito natural escamoso es de 0,9 a 1,2 g/cm^3 .
- 40 7. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la densidad de compactación del grafito natural esferoidal es de 1,0 a 1,4 g/cm^3 .
- 45 8. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que, en el grafito natural escamoso, el índice de orientación del electrodo es de 10 a 15 al 28 % de porosidad después de la laminación, determinándose el índice de orientación tal como se describe en la memoria descriptiva.
9. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que, en el grafito natural esferoidal, el índice de orientación del electrodo es de 5 a 14 al 28 % de porosidad después de la laminación, determinándose el índice de orientación tal como se describe en la memoria descriptiva.
- 50 10. Electrodo negativo para una batería secundaria, comprendiendo el electrodo negativo: un colector de corriente; y una capa de mezcla de electrodo negativo recubierta sobre el colector de corriente,
 en el que la capa de mezcla de electrodo negativo incluye un material conductor, un aglutinante y el material activo de electrodo negativo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 55 11. Batería secundaria que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y un electrolito, en el que el electrodo negativo es el electrodo negativo según la reivindicación 10.

[FIG. 1]

