(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 978 996**

(51) Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
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: **22.02.2019 PCT/KR2019/002237**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2019 WO19164347**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2019 E 19757524 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 3719883**

(54) Título: **Material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio, y electrodo negativo para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

(30) Prioridad:

26.02.2018 KR 20180023181

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2024

(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;
LEE, JAE WOOK;
KIM, EUN KYUNG;
CHOI, SEUNG YOUN y
KIM, JE YOUNG

(74) Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

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 electrodo negativo para batería secundaria de litio, y electrodo negativo para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que incluye el mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, y a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

A medida que aumenta el precio de las fuentes de energía debido al agotamiento de los combustibles fósiles y se amplifican las preocupaciones sobre la contaminación ambiental, las fuentes de energía alternativas respetuosas con el medio ambiente se han convertido en factores indispensables para la vida futura.

En particular, debido al desarrollo tecnológico y la creciente demanda de dispositivos móviles, la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía alternativas respetuosas con el medio ambiente está aumentando rápidamente.

Como electrodo negativo de la batería secundaria se ha usado convencionalmente metal de litio. Sin embargo, como se han planteado preocupaciones sobre un cortocircuito en una batería, provocado por la formación de una dendrita y el riesgo de explosión provocado por ello, ha surgido el uso de un material activo a base de carbono capaz de intercalar y desintercalar reversiblemente iones de litio y mantener propiedades estructurales y eléctricas.

Como material activo a base de carbono, se han usado diversos tipos de materiales a base de carbono tales como grafito artificial, grafito natural, carbono duro, etc., y, en particular, un material activo a base de grafito capaz de asegurar la característica de vida útil de una batería secundaria de litio debido a su excelente reversibilidad ha sido el más ampliamente usado. Dado que el material activo a base de grafito tiene una tensión de descarga más baja de -0,2 V con respecto al litio, una batería que usa el material activo a base de grafito puede presentar una tensión de descarga alta de 3,6 V, proporcionando así muchas ventajas en el aspecto de la densidad de energía de una batería de litio.

Mientras tanto, para fabricar una batería secundaria de litio con alta capacidad y alta densidad de electrodos, se realiza un procedimiento de laminación en la fabricación de un electrodo de la batería secundaria de litio. En este caso, cuando el material activo a base de grafito es duro, el material activo no se lamina fácilmente y puede resultar difícil obtener la densidad deseada. Por otro lado, cuando el material activo a base de grafito es blando, el material activo se lamina fácilmente en la fabricación de un electrodo y, por tanto, se obtiene fácilmente un electrodo de alta densidad, pero los poros presentes entre las partículas se bloquean completamente, lo que puede tener efectos adversos sobre la impregnación con un electrolito.

La patente japonesa registrada n.º 4403327 divulga polvo de grafito para un electrodo negativo para una batería secundaria de iones de litio. Sin embargo, no presentó una solución alternativa al problema descrito anteriormente.

El documento WO 2013/128829 divulga un material de electrodo negativo para baterías secundarias de iones de litio que contiene un grafito natural esferoidizado o elipsoidizado, un material grafitizado en mesofase en masa y un grafito en escamas.

El documento KR 2017-0093754 divulga un material activo de electrodo negativo que comprende grafito artificial y grafito natural.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Patente japonesa registrada n.º 4403327

Documento WO 2013/128829

Documento KR 2017-0093754

Divulgación

Problema técnico

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un material activo de electrodo negativo para una batería

secundaria de litio que tenga un rendimiento de almacenamiento a alta temperatura y una eficiencia de capacidad mejorados y que también presente una característica de carga rápida mejorada.

Además, otro objetivo de la presente invención es proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluya el material activo de electrodo negativo descrito anteriormente para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

Según una realización de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye primeras partículas de material activo de electrodo negativo que incluyen partículas de grafito artificial y una capa de recubrimiento de carbono formada sobre la partícula de grafito artificial; y segundas partículas de material activo de electrodo negativo que incluyen partículas de grafito natural, en el que las partículas del material activo del primer electrodo negativo tienen un diámetro de partícula promedio D_{50} mayor que un diámetro de partícula promedio D_{50} de las segundas partículas de material activo de electrodo negativo, y las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo se incluyen en una razón en peso de 70:30 a 95:5.

Además, según otra realización de la presente invención, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo negativo descrito anteriormente para una batería secundaria de litio.

Además, según todavía otra realización de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo descrito anteriormente para una batería secundaria de litio.

Efectos ventajosos

Un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye, en una razón apropiada, primeras partículas de material activo de electrodo negativo que incluyen una capa de recubrimiento de carbono para presentar un alto nivel de dureza y segundas partículas de material activo de electrodo negativo que no incluyen una capa de recubrimiento de carbono y presentan un bajo nivel de dureza, y las primeras partículas de material activo de electrodo negativo tienen un diámetro de partícula mayor que el de las segundas partículas de material activo de electrodo negativo. Por tanto, las segundas partículas de material activo de electrodo negativo pueden disponerse de manera que rodeen las primeras partículas de material activo de electrodo negativo que tienen un diámetro de partícula mayor, de modo que el material activo sufra daños menores cuando se lamina, con lo que puede conseguirse una alta densidad de electrodo. Además, el laminado del material activo provoca un cambio menor en el área de superficie específica de la capa de material activo, de modo que puede mejorarse el rendimiento del almacenamiento a alta temperatura. Además, dado que las primeras partículas de material activo de electrodo negativo incluyen partículas de grafito artificial, puede mejorarse una característica de carga rápida de la batería. Además, dado que la cantidad de uso de las segundas partículas de material activo de electrodo negativo que incluyen las partículas de grafito natural es apropiada con respecto a la cantidad de uso de las primeras partículas de material activo de electrodo negativo, la capacidad puede mejorarse manteniendo al mismo tiempo una característica de carga rápida.

Por consiguiente, un electrodo negativo para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluyan el material activo de electrodo negativo descrito anteriormente para una batería secundaria de litio pueden ser excelentes en cuanto a características de carga rápida, eficiencia de capacidad y rendimiento de almacenamiento a alta temperatura.

Modo de la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle para promover la comprensión de la presente invención. Los términos y palabras usados en esta memoria descriptiva y reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a significados comúnmente usados o significados en diccionarios y deben interpretarse con significados y conceptos que sean coherentes con el alcance tecnológico de la invención basándose en el principio de que los inventores tienen conceptos de términos adecuadamente definidos para describir la invención de la mejor manera.

En la memoria descriptiva, la porosidad puede definirse de la siguiente manera:

Porosidad = Volumen de poro por masa unitaria / (volumen específico + volumen de poro por masa unitaria)

La porosidad se mide usando un método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), por ejemplo, mediante un método BET con BELSORP (instrumento BET) disponible comercialmente de BEL Japan, Inc. usando un adsorbato gaseoso tal como nitrógeno o similar o mediante porosimetría de mercurio (Hg).

En la memoria descriptiva, un diámetro de partícula promedio D_{50} puede definirse como un diámetro de partícula correspondiente al 50º percentil en la curva de distribución de tamaño de partículas basada en el volumen acumulado. El diámetro de partícula promedio D_{50} se mide usando un método de difracción láser. El método de difracción láser generalmente permite medir un diámetro de partícula que oscila desde submicrómetros hasta varios mm, y puede obtener un resultado con alta reproducibilidad y alta resolubilidad.

Específicamente, la presente invención proporciona un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio con bimodalidad estructural en la que se mezclan dos tipos de partículas de material activo de electrodo negativo que tienen diámetros de partículas mutuamente diferentes para mejorar el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura y la eficiencia de capacidad de un electrodo, y un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Además, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

Material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio. Específicamente, el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio incluye (A) primeras partículas de material activo de electrodo negativo que incluyen partículas de grafito artificial y una capa de recubrimiento de carbono formada sobre la partícula de grafito artificial; y (B) segundas partículas de material activo de electrodo negativo que incluyen partículas de grafito natural, en el que las primeras partículas de material activo de electrodo negativo tienen un diámetro de partícula promedio D_{50} mayor que un diámetro de partícula promedio D_{50} de las segundas partículas de material activo de electrodo negativo, y las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo se incluyen en una razón en peso de 70:30 a 95:5.

(A) Primera partícula de material activo de electrodo negativo

La primera partícula de material activo de electrodo negativo incluye una partícula de grafito artificial y una capa de recubrimiento de carbono formada sobre la partícula de grafito artificial.

La partícula de grafito artificial puede servir para mejorar la característica de carga rápida de una batería. Si la partícula de material activo del primer electrodo negativo incluyera una partícula de grafito natural en lugar de la partícula de grafito artificial, produciría el problema de una característica de almacenamiento a alta temperatura significativamente degradada en la batería fabricada porque, considerando el tamaño y el contenido de la primera partícula de material activo de electrodo negativo, el contenido de una partícula de grafito natural sería excesivamente alto.

La partícula de grafito artificial puede ser una partícula de grafito artificial secundario en la que la partícula de grafito artificial secundario incluye una o más partículas de grafito artificial primario aglomeradas entre sí.

Cuando la partícula de grafito artificial es una partícula de grafito artificial secundario que se compone de un aglomerado de partículas de grafito artificial primario, puede existir un primer poro dentro de la partícula de grafito artificial secundario.

El primer poro puede ser un espacio vacío entre las partículas de grafito artificial primario y puede ser amorfo. Puede haber dos o más primeros poros. El primer poro puede estar presente de diversas maneras: puede extenderse hasta la superficie de la partícula de grafito artificial secundario para quedar expuesto al exterior, o puede existir sólo dentro de la partícula de grafito artificial secundario. Dado que el primer poro puede permitir que se ensanche adicionalmente un área de contacto entre un material activo de electrodo negativo y un ion de litio, pueden mejorarse adicionalmente la característica de capacidad y vida útil del ciclo.

Cuando la partícula de grafito artificial es una partícula de grafito artificial secundario formada aglomerando una o más partículas de grafito artificial primario, la partícula de grafito artificial secundario puede formarse aglomerando partículas de grafito artificial primario debido a la fuerza centrífuga generada cuando las partículas de grafito artificial primario se colocan en un reactor y luego se pone en funcionamiento el reactor, es decir, se hilan las partículas de grafito artificial primario. En el procedimiento de aglomeración de partículas de grafito artificial primario, además de las partículas de grafito artificial primario, también puede ponerse en un reactor brea, un aglutinante de resina, etc. y tratar térmicamente a aproximadamente de 1.400 ºC a 1.600 ºC. Después de obtener la partícula de grafito artificial secundario formada mediante la aglomeración de partículas de grafito artificial primario, la partícula de grafito artificial secundario puede someterse además a un procedimiento de tratamiento térmico. Dado que el procedimiento de tratamiento térmico permite combinar o reorganizar partículas de grafito artificial primario, puede mejorarse la microestructura de la partícula de grafito artificial secundario.

Además, la partícula de grafito artificial preparada mediante el método descrito anteriormente puede tener una

porosidad de aproximadamente el 10 % al 30 %, específicamente, del 15 % al 25 %. Cuando la porosidad de la partícula de grafito artificial se sitúa dentro del intervalo anterior de aproximadamente el 10 % al 30 %, un material activo de electrodo negativo puede alcanzar un nivel deseado de porosidad total que se describirá a continuación.

La partícula de grafito artificial puede tener un área de superficie específica (BET) de 0,5 m^2/g a 1,5 m^2/g. La partícula de grafito artificial que tiene un área de superficie específica (BET) dentro del intervalo anterior puede tener una excelente característica de carga rápida y una excelente característica de vida útil del ciclo.

El área de superficie específica de la partícula de grafito artificial puede medirse mediante un método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Por ejemplo, el área de superficie específica puede medirse mediante un método BET de 6 puntos según un ensayo de flujo de adsorción de gas nitrógeno usando un analizador de porosimetría (Belsorp-II mini disponible comercialmente en Bell Japan Inc.).

La capa de recubrimiento de carbono puede tener el efecto de facilitar la entrada y salida de iones de litio en la partícula de grafito artificial y reducir la resistencia a la transferencia de carga de los iones de litio. Además, dado que la capa de recubrimiento de carbono se forma sobre la partícula de grafito artificial, puede mejorarse la dureza en comparación con otras partículas basadas en carbono tales como grafito natural, etc. Por consiguiente, puede mejorarse la estabilidad estructural del material activo y el rápido rendimiento de carga de una batería puede mejorarse adicionalmente. Además, cuando la partícula de grafito artificial está en la forma de partícula de grafito artificial secundario, la estructura de la partícula secundaria puede destruirse durante la carga y descarga, pero la capa de recubrimiento de carbono puede permitir que la morfología de la partícula de grafito artificial secundario se mantenga favorablemente, de este modo puede mantenerse el rendimiento de carga rápida.

La capa de recubrimiento de carbono puede incluirse en una cantidad de 3,5 partes en peso con respecto a 8 partes en peso, preferiblemente, de 4 partes en peso a 6 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la primera partícula de material activo de electrodo negativo. Se prefiere un caso en el que el contenido de la capa de recubrimiento de carbono esté dentro del intervalo anterior de una cantidad de 3,5 partes en peso con respecto a 8 partes en peso en el aspecto de reducir la resistencia a la transferencia de carga de los iones de litio y mejorar el rendimiento de laminado.

La primera partícula de material activo de electrodo negativo que incluye la capa de recubrimiento de carbono formada en ella tal como se describió anteriormente puede incluir un poro que es un espacio vacío entre la capa de recubrimiento de carbono y la partícula de grafito artificial o sobre la superficie de la misma. En este caso, todas las primeras partículas de material activo de electrodo negativo que incluyen la capa de recubrimiento de carbono formada en ellas, tienen preferiblemente una porosidad de aproximadamente el 10 % al 30 %, por ejemplo, de aproximadamente el 12 % al 18 %. Esto se debe a que, cuando la porosidad de las primeras partículas de material activo de electrodo negativo se sitúa dentro del intervalo anterior de aproximadamente el 10 % al 30 %, un material activo de electrodo negativo puede alcanzar un nivel deseado de porosidad total que se describirá a continuación.

La capa de recubrimiento de carbono puede formarse proporcionando uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en resinas a base de brea de alquitrán de hulla, rayón y poliacrilonitrilo o un precursor de las mismas sobre la superficie de una partícula de grafito artificial y luego descomponiéndola térmicamente. Preferiblemente, la capa de recubrimiento de carbono incluye carbono blando y puede formarse mediante la calcinación y descomposición térmica de la brea de alquitrán de hulla. El procedimiento de tratamiento térmico para formar la capa de recubrimiento de carbono puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila desde 1.000 ºC hasta 4.000 ºC. En este caso, cuando el procedimiento de tratamiento térmico se lleva a cabo a menos de 1.000 ºC, puede resultar difícil formar uniformemente la capa de recubrimiento de carbono, y cuando el procedimiento de tratamiento térmico se lleva a cabo a más de 4.000 ºC, puede formarse excesivamente la capa de recubrimiento de carbono durante el procedimiento.

Las primeras partículas de material activo de electrodo negativo pueden tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 15 μm a 25 μm. Se prefiere un caso en el que el diámetro de partícula promedio de las primeras partículas de material activo de electrodo negativo esté dentro del intervalo anterior en el aspecto de realizar una batería excelente en una característica de carga rápida y rendimiento de almacenamiento a alta temperatura. Además, las primeras partículas de material activo de electrodo negativo tienen preferiblemente un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 17 μm a 23 μm, más preferiblemente, de 19 μm a 21 μm en el aspecto de mejorar adicionalmente la característica de carga rápida y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura descritos anteriormente.

Además, las primeras partículas de material activo de electrodo negativo pueden tener un área de superficie específica (BET) de 0,5 m^2/g a 3 m^2/g, preferiblemente de 0,8 m^2/g a 1,2 m^2/g. Por consiguiente, el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención que incluye las primeras partículas de material activo de electrodo negativo puede ser excelente en una característica de capacidad y una característica de carga rápida.

Las primeras partículas de material activo de electrodo negativo pueden tener una forma esférica, que se prefiere en el aspecto de mejorar el rendimiento de laminado, una característica de capacidad y una característica de carga

rápida.

En la primera partícula de material activo de electrodo negativo, puede existir un segundo poro que es un espacio vacío presente entre la partícula de grafito artificial y la capa de recubrimiento de carbono. Por ejemplo, cuando la primera partícula de material activo de electrodo negativo es una partícula de grafito artificial secundario formada aglomerando las partículas de grafito artificial primario, puede existir un segundo poro que es un espacio vacío presente entre la partícula de grafito artificial secundario y la capa de recubrimiento de carbono. En este caso, puede haber dos o más segundos poros. El segundo poro puede estar presente de diversas maneras: puede extenderse a la superficie de la primera partícula de material activo de electrodo negativo para quedar expuesto al exterior, o puede existir sólo dentro de la primera partícula de material activo de electrodo negativo.

(B) Partícula de material activo del segundo electrodo negativo

La segunda partícula de material activo de electrodo negativo incluye una partícula de grafito natural. Específicamente, la partícula de material activo del segundo electrodo negativo no incluye una capa de recubrimiento de carbono y puede componerse únicamente de una partícula de grafito natural. La partícula de grafito natural puede servir para mejorar la capacidad de la batería debido a su mayor densidad de energía en comparación con otros materiales a base de carbono, tales como las partículas de grafito artificial, etc.

En la partícula de material activo del segundo electrodo negativo, no se forma una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie de una partícula de grafito natural. Por consiguiente, dado que la partícula de material activo del segundo electrodo negativo es relativamente blanda en comparación con la partícula de material activo del primer electrodo negativo que incluye una capa de recubrimiento de carbono formada en la misma, mediante la mezcla de las partículas de material activo de electrodo negativo primera y segunda, puede producirse un cambio en una superficie específica. Puede minimizarse el área de un electrodo durante un procedimiento de laminación y puede mejorarse el rendimiento del almacenamiento a alta temperatura.

Un diámetro de partícula promedio D_{50} de las segundas partículas de material activo de electrodo negativo puede ser más pequeño que el de las primeras partículas de material activo de electrodo negativo, y específicamente, puede ser de 6 μm a 12 μm, más específicamente, de 8 μm a 11 μm, e incluso más específicamente, de 9 μm a 10 μm. Dado que las segundas partículas de material activo de electrodo negativo tienen un diámetro de partícula promedio relativamente pequeño y son blandas en comparación con las primeras partículas de material activo de electrodo negativo, cuando se mezclan las segundas partículas de material activo de electrodo negativo, las segundas partículas de material activo de electrodo negativo pueden ser dispuesto favorablemente entre las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y sobre la superficie de las primeras partículas de material activo de electrodo negativo. Por consiguiente, puede reducirse un cambio en un área de superficie específica de una capa de mezcla de electrodo negativo durante un procedimiento de laminación y, por tanto, puede mejorarse el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura y una característica de ciclo a alta temperatura.

La segunda partícula de material activo de electrodo negativo puede ser una partícula primaria que se compone de grafito natural. Por consiguiente, la partícula de material activo del segundo electrodo negativo en forma de partícula primaria puede tener una superficie más lisa que la que está en forma de partícula secundaria. Por tanto, cuando se mezclan con las primeras partículas de material activo de electrodo negativo, las segundas partículas de material activo de electrodo negativo pueden rodear eficazmente las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y, por consiguiente, pueden mejorarse el rendimiento de laminado y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura.

La partícula de material activo del segundo electrodo negativo puede tener una forma esférica, que se prefiere en el aspecto de mejorar el rendimiento de laminado y una característica de almacenamiento a alta temperatura cuando las segundas partículas de material activo de electrodo negativo se mezclan con las primeras partículas de material activo de electrodo negativo.

La partícula de material activo del segundo electrodo negativo puede tener una porosidad del 10 % al 30 %, por ejemplo, de aproximadamente el 18 % al 27 %. Cuando la porosidad de la partícula de material activo del segundo electrodo negativo se sitúa dentro del intervalo anterior de aproximadamente el 10 % al 30 %, un material activo de electrodo negativo puede alcanzar un nivel deseado de porosidad total que se describirá a continuación.

La partícula de material activo del segundo electrodo negativo puede tener un área de superficie específica (BET) de 0,5 m^2/g a 5 m^2/g, preferiblemente de 1,5 m^2/g a 2,5 m^2/g. Un caso en el que el área de superficie específica de la partícula de material activo del segundo electrodo negativo se sitúa dentro del intervalo anterior de 0,5 m^2/g a 5 m^2/g se prefiere en el aspecto de mejorar el rendimiento de laminación durante un procedimiento de laminación y minimizar un cambio en la estructura del electrodo.

El material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye (A) las primeras partículas de material activo de electrodo negativo descritas anteriormente y (B) las segundas partículas de material activo de electrodo negativo descritas anteriormente en una razón en peso de 70: 30 a 95:5.

Las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo se incluyen preferiblemente en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio en una razón en peso de 75:25 a 90:10, y más preferiblemente de 80:20 a 85:15.

Dado que el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye las partículas de material activo de electrodo negativo primero y segundo en la razón en peso descrita anteriormente, un cambio en un área de superficie específica del material activo durante un procedimiento de laminación se minimiza y, por consiguiente, el rendimiento del almacenamiento a alta temperatura puede mejorarse adicionalmente.

Cuando las primeras partículas de material activo de electrodo negativo se incluyen en una cantidad inferior al 70 % en peso y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo se incluyen en una cantidad superior al 30 % en peso, se produce un efecto de mejorar una característica de carga rápida resultante de la partícula de material activo del primer electrodo negativo puede ser insignificante, la capacidad de descarga puede degradarse debido a la irreversibilidad y la eficiencia inicial puede degradarse. Cuando las primeras partículas de material activo de electrodo negativo se incluyen en una cantidad superior al 95 % en peso y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo se incluyen en una cantidad inferior al 5 % en peso, la eficiencia de la capacidad puede degradarse. Además, dado que las segundas partículas de material activo de electrodo negativo no pueden rodear eficazmente las primeras partículas de material activo de electrodo negativo, un área de superficie específica cambia significativamente durante un procedimiento de laminación, y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura y una característica de ciclo pueden deteriorarse.

Además, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las primeras partículas de material activo de electrodo negativo es mayor que el de las segundas partículas de material activo de electrodo negativo. Dado que las primeras partículas de material activo de electrodo negativo incluyen una partícula de grafito artificial y están incluidas con un diámetro de partícula mayor que el del segundo material activo de electrodo negativo, puede presentarse una excelente característica de almacenamiento a alta temperatura. Además, dado que las segundas partículas de material activo de electrodo negativo con un diámetro de partícula relativamente pequeño pueden estar dispuestas para rodear las primeras partículas de material activo de electrodo negativo con un diámetro de partícula relativamente grande, el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura cuando el material activo se lamina puede mejorarse adicionalmente tal como se describió anteriormente.

Además, en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención, puede existir un tercer poro debido al tamaño de la partícula de material activo del primer electrodo negativo y de la partícula de material activo del segundo electrodo negativo.

Además, el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención puede tener una porosidad total de aproximadamente el 10 % al 30 %, preferiblemente de aproximadamente el 13 % al 22 %. Cuando la porosidad total del material activo de electrodo negativo se sitúa dentro del intervalo anterior, en particular, se presenta excelentemente una característica de carga rápida.

Mientras tanto, la porosidad total del material activo de electrodo negativo puede ajustarse apropiadamente controlando una porosidad de la primera partícula de material activo de electrodo negativo, una porosidad de la segunda partícula de material activo de electrodo negativo y una razón de contenido de las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo.

El material activo de electrodo negativo de una batería secundaria de litio puede tener un área de superficie específica (BET) de 0,5 m^2/g a 5 m^2/g, preferiblemente de 1,2 m^2/g a 3 m^2/g. Cuando el área de superficie específica del material activo de electrodo negativo se sitúa dentro del intervalo anterior, la expansión de volumen durante la carga y descarga con litio puede acomodarse de manera efectiva y puede controlarse de manera efectiva una reacción secundaria con un electrolito.

Electrodo negativo para batería secundaria de litio

Además, la presente invención proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo negativo descrito anteriormente para una batería secundaria de litio.

Específicamente, el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye un colector de corriente de electrodo negativo; y una capa de mezcla de electrodo negativo formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo, en el que la capa de mezcla de electrodo negativo incluye el material activo de electrodo negativo descrito anteriormente para una batería secundaria de litio.

El colector de corriente de electrodo negativo generalmente se prepara con un grosor de 3 a 500 μm. Un colector de corriente de electrodo negativo de este tipo no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga una alta conductividad. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo

puede ser cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, o cobre o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, titanio, plata o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similar. Además, el colector de corriente de electrodo negativo, al igual que un colector de corriente de electrodo positivo, puede tener finas irregularidades en una superficie del mismo para aumentar la adhesión con el material activo de electrodo negativo. El colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en cualquiera de diversas formas, tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un material poroso, una espuma, un material textil no tejido y similares.

La capa de mezcla de electrodo negativo incluye el material activo de electrodo negativo descrito anteriormente para una batería secundaria de litio.

Las descripciones de las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo incluidas en el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención son las mismas que las descritas anteriormente.

La capa de mezcla de electrodo negativo puede incluir además, además del material activo de electrodo negativo descrito anteriormente para una batería secundaria de litio, otros materiales activos conocidos en la técnica, específicamente, uno o dos o más materiales activos de electrodo negativo seleccionados del grupo que consiste de un material carbonoso; un óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), un metal tal como Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; una aleación compuesta del metal; un óxido del metal; y un material compuesto del metal y carbono en un intervalo que no obstaculice los efectos de la presente invención.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de electrodo negativo.

Además, la capa de mezcla de electrodo negativo según la presente invención puede incluir opcionalmente además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un aglutinante, un espesante y un material conductor.

El aglutinante es un componente que ayuda a la unión entre un material conductor, un material activo y un colector de corriente, y generalmente se añade en una cantidad del 1 al 30 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de electrodo negativo. Los ejemplos específicos del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidones, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, etc.

El espesante puede ser cualquier espesante usado convencionalmente para fabricar una batería secundaria de litio, y los ejemplos específicos del espesante incluyen carboximetilcelulosa (CMC), etc.

El material conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, y puede añadirse en una cantidad del 1 al 20 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de electrodo negativo. Un material conductor de este tipo no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad. Los ejemplos específicos del material conductor incluyen grafito tal como grafito natural, grafito artificial, etc.; negro de humo tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, etc.; una fibra conductora tal como fibra de carbono, fibra metálica, etc.; polvo metálico tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio, polvo de níquel, etc.; una fibra corta monocristalina conductora elaborada de óxido de zinc, titanato de potasio, etc.; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio, etc.; y un material conductor tal como un derivado de polifenileno, etc. Los ejemplos específicos de un material conductor disponible comercialmente incluyen la serie de negro de acetileno (disponible comercialmente de Chevron Chemical Company, Denka Singapore Private Limited (Denka black) o Gulf Oil Company), negro de Ketjen, la serie EC (disponible comercialmente en Armak Company), Vulcan XC-72 (disponible comercialmente de Cabot Company), Super P (disponible comercialmente de Timcal), etc.

El disolvente puede ser agua o un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), etc. y puede usarse en una cantidad en la que se presente una viscosidad preferible cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo y opcionalmente un aglutinante, un material conductor, etc. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse de tal manera que la concentración de contenidos sólidos que incluyen un material activo de electrodo negativo y opcionalmente un aglutinante y un material conductor sea del 50 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente del 70 al 90 % en peso.

Batería secundaria de litio

Además, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo descrito anteriormente para una batería secundaria de litio.

La batería secundaria de litio puede incluir el electrodo negativo descrito anteriormente para una batería secundaria

de litio, un electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y un electrolito.

Específicamente, la batería secundaria de litio según la presente invención puede fabricarse inyectando un electrolito no acuoso en una estructura de electrodo que se compone de un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En este caso, el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, que constituyen la estructura del electrodo, pueden ser de cualquier tipo comúnmente usado para fabricar una batería secundaria de litio.

En este caso, el electrodo positivo puede fabricarse aplicando, sobre un colector de corriente de electrodo positivo, una suspensión de material activo de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo y opcionalmente un aglutinante, un material conductor, un disolvente, etc., seguido de secado y laminado.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede ser acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado o aluminio o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, titanio, plata o similares.

El material activo de electrodo positivo puede ser un compuesto capaz de intercalar y desintercalar reversiblemente iones de litio y, específicamente, puede incluir un óxido metálico compuesto de litio que contiene litio y uno o más metales tales como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Más específicamente, el óxido metálico compuesto de litio puede ser un óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, etc.), un óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, $LiCoO_2$, etc.), un óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, $LiNiO_2$, etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$ (en este caso, $0<Y<1$), $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ (en este caso, $0<Z<2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $LiNi_{1-Y1}Co_{Y1}O_2$ (en este caso, $0<Y1<1$), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $LiCo_{1-Y2}Mn_{Y2}O_2$ (en este caso, $0<Y2<1$), $LiMn_{2-Z1}Co_{Z1}O_4$ (en este caso, $0<Z1<2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $Li(Ni_pCo_qMn_{r1})O_2$ (en este caso, $0<p<1$, $0<q<1$, $0<r1<1$ y $p+q+r1=1$), $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r2})O_4$ (en este caso, $0<p1<2$, $0<q1<2$, $0<r2<2$ y $p1+q1+r2=2$), etc.), o un óxido de metal de transición (M) de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r3}M_{S2})O_2$ (en este caso, M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, y p2, q2, r3 y s2 representan una fracción atómica de cada elemento independiente y satisfacen $0<p2<1$, $0<q2<1$, $0<r3<1$, $0<s2<1$ y $p2+q2+r3+s2=1$), etc.), y estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. En particular, dado que pueden aumentarse la característica de capacidad y la estabilidad de una batería, el óxido metálico compuesto de litio puede ser $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O_2$, $Li(Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2})O_2$, $Li(Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1})O_2$, etc.) o un óxido a base de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $Li(Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05})O_2$, etc.). Considerando que el ajuste de los tipos y la razón del contenido de los elementos constituyentes que forman el óxido metálico compuesto de litio tiene un efecto de mejora notable, el óxido metálico compuesto de litio puede ser $Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O_2$, $Li(Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2})O_2$, $Li(Ni_{0,7}Mn_{0,15}Co_{0,15})O_2$, $Li(Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1})O_2$, etc., y estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos.

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de electrodo positivo.

El aglutinante es un componente que ayuda a la unión entre un material activo y un material conductor, etc. y a la unión a un colector de corriente, y comúnmente se añade en una cantidad del 1 al 30 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de electrodo positivo. Los ejemplos del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidones, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado, sus diversos copolímeros, etc.

El material conductor se añade comúnmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de electrodo positivo.

Un material conductor de este tipo no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad. Los ejemplos de material conductor incluyen grafito; un material carbonoso tal como negro de humo, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, etc.; una fibra conductora tal como fibra de carbono, fibra metálica, etc.; polvo metálico tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio, polvo de níquel, etc.; una fibra corta monocristalina conductora elaborada de óxido de zinc, titanato de potasio, etc.; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio, etc.; y un material conductor tal como un derivado de polifenileno, etc. Los ejemplos específicos de un material conductor disponible comercialmente incluyen la serie de negro de acetileno (disponible comercialmente de Chevron Chemical Company, Denka Singapore Private Limited (Denka black) o Gulf Oil Company), negro de Ketjen, la serie EC (disponible comercialmente de Armak Company), Vulcan XC-72 (disponible comercialmente de Cabot Company), Super P (disponible comercialmente de Timcal), etc.

El disolvente puede ser un disolvente orgánico tal como NMP, etc., y puede usarse en una cantidad en la que se

presente una viscosidad preferible cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo y opcionalmente un aglutinante, un material conductor, etc. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse de tal manera que la concentración de contenidos sólidos que incluyen un material activo de electrodo positivo y opcionalmente un aglutinante y un material conductor sea del 50 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente del 70 al 90 % en peso.

En la batería secundaria de litio, el separador sirve para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de flujo para los iones de litio. El separador no está particularmente limitado siempre que se use como separador en una batería secundaria de litio común y, en particular, se prefiere un separador que presente baja resistencia a la migración de iones de electrolito y tenga una excelente capacidad de impregnación de electrolitos. Específicamente, el separador puede ser una película polimérica porosa elaborada de 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, un copolímero de etileno/metacrilato, etc., o una estructura apilada que tiene dos o más capas elaboradas de los mismos. Además, el separador puede ser un material textil no tejido poroso común, por ejemplo, un material textil no tejido elaborado de fibra de vidrio con un alto punto de fusión, fibra de poli(tereftalato de etileno), etc. Además, para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, el separador puede ser un separador recubierto que incluye componentes cerámicos o materiales poliméricos y, opcionalmente, puede usarse en una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

El electrolito usado en la presente invención puede ser un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito sólido inorgánico, un electrolito inorgánico de tipo fundido, etc., que pueden usarse en la fabricación de una batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a ello.

Específicamente, el electrolito puede incluir un disolvente orgánico y una sal de litio.

El disolvente orgánico no está particularmente limitado siempre que pueda actuar como un medio capaz de migrar iones implicados en una reacción electroquímica de la batería. Los ejemplos específicos del disolvente orgánico incluyen disolventes a base de éster tales como acetato de metilo, acetato de etilo, γ-butirolactona, ε-caprolactona, etc.; disolventes a base de éter tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, etc.; disolventes a base de cetonas tales como ciclohexanona, etc.; disolventes a base de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, fluorobenceno, etc.; disolventes a base de carbonato tales como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), etc.; disolventes a base de alcohol tales como alcohol etílico, alcohol isopropílico, etc.; nitrilos tales como R-CN (R es un grupo hidrocarbonado C2 a C20 con una estructura lineal, ramificada o cíclica y puede incluir un anillo aromático de doble enlace o un enlace éter), etc.; amidas tales como dimetilformamida, etc.; dioxolano tal como 1,3-dioxolano, etc.; y sulfolano. Entre estos compuestos, se prefiere el disolvente a base de carbonato y una mezcla de un carbonato cíclico que tiene una alta conductividad iónica y una alta constante dieléctrica, que son capaces de aumentar el rendimiento de carga y descarga de la batería (por ejemplo, EC, PC, etc.), y es más preferido un compuesto lineal a base de carbonato con baja viscosidad (por ejemplo, EMC, DMC, DEC, etc.). En este caso, cuando el carbonato cíclico y el carbonato de cadena se mezclan en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, puede presentarse un rendimiento excelente del electrolito.

La sal de litio no está particularmente limitada siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar iones de litio utilizados en la batería secundaria de litio. Los ejemplos específicos de sal de litio incluyen $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$, etc. La concentración de la sal de litio está preferiblemente en un intervalo de 0,1 a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio se sitúa dentro del intervalo anterior, el electrolito tiene una conductividad y viscosidad apropiadas y, por tanto, puede presentarse un excelente rendimiento del electrolito, y los iones de litio pueden migrar de manera efectiva.

Tal como se describió anteriormente, dado que la batería secundaria de litio según la presente invención presenta de manera estable una excelente capacidad de descarga, una excelente característica de carga rápida y una excelente tasa de retención de capacidad, es útil en dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales, etc. y vehículos eléctricos tales como vehículos eléctricos híbridos (HEV), etc. En particular, la batería secundaria de litio se usa preferiblemente como batería constituyente de módulos de batería de tamaño mediano a grande. Por tanto, la presente invención también proporciona un módulo de batería de tamaño mediano a grande que incluye la batería secundaria descrita anteriormente como celda unitaria.

El módulo de batería de tamaño mediano a grande se aplica preferiblemente como fuente de energía de vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, dispositivos para almacenar energía eléctrica, etc., que requieren alto rendimiento y gran capacidad.

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención para que los expertos en la técnica puedan llevar a cabo fácilmente la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención puede implementarse de diversas formas y que las realizaciones a modo de ejemplo no pretenden limitar la presente invención a las mismas.

Ejemplo 1: Preparación de material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio

Preparación de la primera partícula de material activo de electrodo negativo.

Se calcinó brea de petróleo, que es un subproducto de la extracción del petróleo, mediante un procedimiento de coquización a 1.500 ºC para formar grafito artificial a base de coque de aguja, y se trató térmicamente el grafito artificial así formado a 3.000 ºC durante al menos 1 hora para preparar partículas de grafito artificial primario grafitizado que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 12 μm.

Posteriormente, se colocaron las partículas de grafito artificial primario, la brea y un aglutinante (PVDF) en un reactor de mezcla en una razón en peso de 98:1:1 y se aglomeraron mediante centrifugación a 1500 ºC y 3000 rpm para preparar partículas de grafito artificial secundario que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 18 μm (porosidad: 20 %, área de superficie específica (BET): 1,0 m^2/g).

Posteriormente, se mezclaron las partículas de grafito artificial secundario y la brea a base de carbono en una razón en peso de 95:5 y se trataron térmicamente a 3.000 ºC para preparar las primeras partículas de material activo de electrodo negativo que incluían una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie de la partícula de grafito artificial secundario y que tiene un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 20 μm (porosidad: 15 %, área de superficie específica (BET): 1,0 m^2/g).

Preparación de la segunda partícula de material activo de electrodo negativo

Como segundas partículas de material activo de electrodo negativo, se prepararon partículas de grafito natural, que tienen un diámetro de partícula medio (D_{50}) de 9 μm, una porosidad del 25 % y un área de superficie específica (BET) de 2,0 m^2/g y están en forma de partículas individuales.

Preparación del material activo de electrodo negativo

A continuación, se mezclaron las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo en una razón en peso de 85:15 con una mezcladora TK para preparar un material activo de electrodo negativo (porosidad total: 15 %, área de superficie específica (BET): 1,5 m^2/g).

Ejemplo 2: Preparación de material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio

Se preparó un material activo de electrodo negativo (porosidad total: 25 %, área de superficie específica (BET): 3,5 m^2/g) para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo preparadas en el ejemplo 1 en una razón en peso de 70:30.

Ejemplo 3: Preparación de material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio

Se preparó un material activo de electrodo negativo (porosidad total: 12 %, área de superficie específica (BET): 1,0 m^2/g) para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo preparadas en el ejemplo 1 en una razón en peso de 95:5.

Ejemplo 4: Preparación de material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio

Se preparó un material activo de electrodo negativo (porosidad total: 28 %, área de superficie específica (BET): 3,7 m^2/g) para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usaron partículas de grafito natural que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 6 μm, una porosidad del 30 % y un área de superficie específica (BET) de 4,0 m^2/g y están en forma de partículas individuales como segundas partículas de material activo de electrodo negativo.

Ejemplo 5: Preparación de material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio

Se preparó un material activo de electrodo negativo (porosidad total: 18 %, área de superficie específica (BET): 2,2 m^2/g) para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usaron partículas de grafito natural que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 12 μm, una porosidad del 15 % y un área de superficie específica (BET) de 1,2 m^2/g y están en forma de partículas individuales como segundas partículas de material activo de electrodo negativo.

Ejemplo comparativo 1: Preparación de material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio

Se preparó un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que sólo se usaron las primeras partículas de material activo de electrodo negativo preparadas en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2: Preparación de material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio

Se preparó un material activo de electrodo negativo (porosidad total: 14 %, área de superficie específica (BET): 1,1 m^2/g) para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo preparadas en el ejemplo 1 en una razón en peso de 98:2.

Ejemplo comparativo 3: Preparación de material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio

Se preparó un material activo de electrodo negativo (porosidad total: 28 %, área de superficie específica (BET): 3,7 m^2/g) para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron las primeras partículas de material activo de electrodo negativo y las segundas partículas de material activo de electrodo negativo preparadas en el ejemplo 1 en una razón en peso de 65:35.

Ejemplo comparativo 4: Preparación de material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio

Se preparó un material activo de electrodo negativo (porosidad total: 35 %, área de superficie específica (BET): 5,2 m^2/g) para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron las primeras partículas de material activo de electrodo negativo preparadas en el ejemplo 1 y las partículas de grafito artificial que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 6 μm y un área de superficie específica (BET) de 7,0 m^2/g en una razón en peso de 85:15.

Ejemplos experimentales

Fabricación de electrodo negativo para batería secundaria de litio

Se mezclaron cada uno de los materiales activos de electrodo negativo preparados en los ejemplos y los ejemplos comparativos, Super C65 como material conductor, caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinante y carboximetilcelulosa (CMC) como espesante, en una razón en peso de 95,9: 1:1,9:1,2 y se añadió agua para preparar una suspensión de electrodo negativo.

Posteriormente, la suspensión de electrodo negativo se aplicó sobre una lámina de cobre de tal manera que el grosor de la suspensión aplicada fuera de 65 μm, se secó a vacío a aproximadamente 130 ºC durante 8 horas y se laminó para fabricar un electrodo negativo. En este caso, el electrodo negativo se fabricó de tal forma que la capacidad de carga fuera de 3,61 mAh/cm^2.

Fabricación de batería secundaria de litio

Se mezclaron $LiNi_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}O_2$ como material activo de electrodo positivo, Li-435 (disponible comercialmente de Denka Singapore Private Limited) como material conductor, una mezcla preparada mezclando KF9700 (disponible comercialmente de Kureha Corporation) y BM-730H (disponible comercialmente de Zeon Corporation) en una razón en peso de 90:10 como aglutinante y Daicel 2200 (disponible comercialmente de Daicel Corporation) como espesante en una razón en peso de 96,25:1,0:1,5:1,25, y se añadió agua para preparar una suspensión de electrodo positivo. Posteriormente, la suspensión de electrodo positivo se aplicó sobre una lámina de aluminio de tal manera que el grosor de la suspensión aplicada fuera de 12 μm, se secó a vacío a aproximadamente 130 ºC durante 8 horas y se laminó para fabricar un electrodo positivo. En este caso, el electrodo positivo se fabricó de tal manera que la capacidad de carga fuera de 3,25 mAh/cm^2, y tenía una porosidad del 25 %.

Se interpuso un separador de poliolefina entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y luego se preparó una disolución electrolítica disolviendo $LiPF_6$ 0,7 M y se inyectó LIFSI 0,3 M en un disolvente de electrolito no acuoso en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 3:7 para fabricar una batería secundaria de celda completa de tipo monocelda.

1. Evaluación de las características de almacenamiento a alta temperatura

Se ajustó el SOC de cada batería secundaria de los ejemplos y ejemplos comparativos al 95 %, se almacenó la batería secundaria a una temperatura alta de 60 ºC durante 6 semanas, y se determinaron una tasa de retención de capacidad residual (%) y una tasa de aumento (%) en la resistencia en cada periodo (1, 2, 4 y 6 semanas). Los resultados de una tasa de retención de capacidad residual (%) y una tasa de aumento (%) en la resistencia determinada tras el almacenamiento durante 4 semanas se muestran en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

Clasificación	Ejemplos					Ejemplos comparativos			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Tasa de retención de capacidad (%)	98,0	97,2	97,5	96,0	95,8	79,0	79,2	80,2	80,7
Tasa de aumento en la resistencia (%)	32	34	36	37	37,5	60	59,8	64	57,6

2. Evaluación de la capacidad de descarga y eficiencia inicial

Se cargó y descargó cada batería secundaria de los ejemplos y ejemplos comparativos. Luego, se evaluaron la capacidad de descarga y la eficiencia inicial, cuyos resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

Mientras tanto, la carga y descarga se realizaron a 0,1C en el 1er y 2º ciclos y a 0,5C en el 3er a 49º ciclos. Se completo el 50º ciclo cuando se alcanzó un estado cargado (un estado en el que se intercalaron iones de litio en un electrodo negativo) y se desmontó la batería para medir el grosor del electrodo. Después de eso, se calculó la tasa de cambio de grosor del electrodo.

Condición de carga: corriente constante (CC)/tensión constante (CV) (punto de corte de corriente de 5 mV/0,005 C)

Condición de descarga: condición de corriente constante (CC) de 1,5 V

A partir de un resultado obtenido basándose en el 1er ciclo de carga y descarga, se derivaron la capacidad de descarga (mAh/g) y la eficiencia inicial (%). Específicamente, la eficiencia inicial (%) se calculó de la siguiente manera.

Eficiencia inicial (%) = (capacidad de descarga después de la 1ª descarga / capacidad de carga inicial) x 100

[Tabla 2]

Clasificación	Ejemplos					Ejemplos comparativos			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Capacidad de descarga (mAh/g)	353,5	353,0	351,5	351,8	352,1	350,0	350,2	350,5	348,5
Eficiencia inicial (%)	94,45	94,35	94,42	94,40	94,42	93,00	92,49	92,33	92,40

3. Evaluación de la característica de carga rápida

Los electrodos negativos para una batería secundaria de litio de los ejemplos y los ejemplos comparativos fabricados en el ejemplo experimental se sometieron a una prueba de recubrimiento de Li.

En primer lugar, el electrodo negativo fabricado anteriormente para una batería secundaria de litio se perforó hasta alcanzar el tamaño de una celda de botón, y después se interpuso un separador de poliolefina entre el electrodo negativo y una lámina de litio que era un contraelectrodo del mismo. Después de eso, se preparó una disolución de electrolito disolviendo $LiPF_6$ 1 M en un disolvente en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 50:50 para fabricar medias celdas de tipo botón de los ejemplos y los ejemplos comparativos.

La media celda de tipo botón así fabricada se cargó y descargó a 0,1C durante 3 ciclos y luego se calculó un valor de corriente de tasa de 1,6C. Después de cargar la celda a 1,6C durante 28 minutos, se identificó un punto de inflexión en el que el perfil resultante se diferenciaba principalmente (dQ/dV) y el SOC de recubrimiento de litio (%), que es el SOC en el momento en el que el litio comenzó a precipitar sobre una superficie del electrodo negativo. Los resultados de los mismos se muestran en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

Clasificación	Ejemplos					Ejemplos comparativos			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
SOC de recubrimiento de litio (%)	68	64	66	61	60	48	47	42	31

Con referencia a las tablas 1 a 3, puede confirmarse que el material activo de electrodo negativo que incluye primeras y segundas partículas de material activo de electrodo negativo según la presente invención fue

significativamente excelente en rendimiento de almacenamiento a alta temperatura, capacidad de descarga y característica de carga rápida en comparación con los ejemplos comparativos.

Además, puede confirmarse que, en comparación con el ejemplo 1, en el caso de los ejemplos 2 a 5 en los que la razón de mezclado de las primeras y segundas partículas de material activo de electrodo negativo o el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las segundas partículas de material activo de electrodo negativo estaba ligeramente fuera de los intervalos deseados, el rendimiento tal como el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura, la capacidad de descarga y una característica de carga rápida se degradaron ligeramente, pero se presentó un rendimiento superior.

Además, se evaluó que los electrodos negativos que usaban partículas de material activo de electrodo negativo según los ejemplos comparativos, en los que las segundas partículas de material activo de electrodo negativo según la presente invención se incluyeron en una razón de contenido inapropiada o no se incluyeron en absoluto, presentaban una característica de almacenamiento a alta temperatura significativamente degradada en comparación con los ejemplos, y se considera que esto se debe al hecho de que, cuando se laminaron los materiales activos de electrodo negativo de los ejemplos comparativos, el área de superficie específica cambió en gran medida, y se cambió la estructura de un electrodo, por tanto, el rendimiento de laminado se degradó significativamente. Además, se evaluó que los electrodos negativos según los ejemplos comparativos tenían una característica de carga rápida significativamente degradada en comparación con los ejemplos, y se considera que esto se debe al hecho de que en el caso de los electrodos negativos según los ejemplos comparativos, la resistencia de transferencia de carga de iones de litio aumentó en comparación con los ejemplos. En particular, puede confirmarse que, en el caso del ejemplo comparativo 4 en el que se usaron partículas de grafito artificial como partícula con un diámetro de partícula pequeño, el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura y el rendimiento de carga rápida así como la eficiencia de capacidad se degradaron significativamente en comparación con los ejemplos en los que se usaron partículas de grafito natural como segundas partículas de material activo de electrodo negativo.

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende:

primeras partículas de material activo de electrodo negativo que comprenden partículas de grafito artificial y una capa de recubrimiento de carbono formada sobre la partícula de grafito artificial; y

segundas partículas de material activo de electrodo negativo que comprenden partículas de grafito natural,

en el que las primeras partículas de material activo de electrodo negativo tienen un diámetro de partícula promedio D_{50} mayor que un diámetro de partícula promedio D_{50} de las segundas partículas de material activo de electrodo negativo, y

una razón en peso de las primeras partículas de material activo de electrodo negativo con respecto a las segundas partículas de material activo de electrodo negativo está en un intervalo de 70:30 a 95:5,

en el que el diámetro de partícula promedio D_{50} se mide usando un método de difracción láser.

2. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la razón en peso de las primeras partículas de material activo de electrodo negativo con respecto a las segundas partículas de material activo de electrodo negativo está en un intervalo de 75:25 a 90:10.

3. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que las primeras partículas de material activo de electrodo negativo tienen un diámetro de partícula promedio D_{50} de 15 μm a 25 μm.

4. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que las segundas partículas de material activo de electrodo negativo tienen un diámetro de partícula promedio D_{50} de 6 μm a 12 μm.

5. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la partícula de grafito artificial es una partícula de grafito artificial secundario, comprendiendo dicha partícula de grafito artificial secundario una o más partículas de grafito artificial primario aglomeradas entre sí.

6. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la partícula de grafito natural es una partícula primaria.

7. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento de carbono está presente en una cantidad de 3,5 partes en peso con respecto a 8 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la primera partícula de material activo de electrodo negativo.

8. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo tiene una porosidad total del 10 % al 30 %, en el que la porosidad se mide usando un método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

9. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende:

un colector de corriente de electrodo negativo; y

una capa de mezcla de electrodo negativo formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo,

en el que la capa de mezcla de electrodo negativo comprende el material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1.

10. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo según la reivindicación 9.