

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 606**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2020** **PCT/KR2020/004272**
87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2020** **WO20197344**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2020** **E 20779769 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024** **EP 3926710**

54 Título: **Electrodo y batería secundaria que incluye el mismo**

30 Prioridad:

28.03.2019 KR 20190035776

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
02.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, TAE GON;
JUNG, WANG MO;
YOO, HOUNG SIK;
LEE, BO RAM;
KIM, DONG HYUN y
KIM, HAK YOON

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 980 606 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

Electrodo y batería secundaria que incluye el mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un electrodo y a una batería secundaria que incluye el mismo.

10 **Antecedentes de la técnica**

Un ejemplo típico de un dispositivo electroquímico que usa energía electroquímica puede ser una batería secundaria y existe la tendencia de que su área de uso se expanda cada vez más. En los últimos años, la demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado significativamente a medida que han aumentado el desarrollo y la demanda tecnológicos con respecto a dispositivos portátiles, tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles y cámaras, y, entre estas baterías secundarias, se han sometido a una investigación considerable y se han comercializado y usado ampliamente las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía, es decir, alta capacidad.

En general, una batería secundaria está compuesta por un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito y un separador. El electrodo positivo y el electrodo negativo generalmente están compuestos por un colector de electrodo y una capa de material activo de electrodo formada sobre el colector de electrodo, y la capa de material activo de electrodo se prepara mediante un método en el que con una composición de suspensión de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un agente conductor, un aglutinante, etc., se recubre el colector de electrodo, se seca y luego se lamina.

Mientras tanto, normalmente, como agente conductor para una batería secundaria se ha usado principalmente un agente conductor de tipo puntual tal como negro de carbono, pero existe una limitación en que tal agente conductor de tipo puntual no tiene un efecto suficiente de mejorar la conductividad eléctrica. Con el fin de abordar tal limitación, se han llevado a cabo activamente estudios sobre un método para aplicar un agente conductor lineal tal como un nanotubo de carbono (CNT) y una nanofibra de carbono (CNF) y un agente conductor plano tal como un grafeno.

Sin embargo, el agente conductor lineal tal como un nanotubo de carbono o una nanofibra de carbono tiene una excelente conductividad eléctrica, pero existe una limitación en que la dispersabilidad en la suspensión es deficiente debido a las características del propio material que crece en un tipo haz o un tipo enmarañado, deteriorando así las propiedades de recubrimiento y la procesabilidad, y el agente conductor lineal no se distribuye uniformemente en la capa de material activo de electrodo. Con el fin de abordar tal limitación, hay intentos de mejorar la dispersabilidad introduciendo un grupo funcional en el agente conductor lineal, pero en este caso, hay una limitación en que se produce una reacción secundaria en la superficie debido a la presencia del grupo funcional, deteriorando así las características electroquímicas.

Mientras tanto, el agente conductor plano tal como un grafeno también tiene una excelente conductividad eléctrica, pero hay limitaciones en que es difícil producir un grafeno de una sola capa con un grosor delgado, y si se usa un grafeno con un grosor grueso, disminuye la eficiencia de la batería. Además, en el caso del agente conductor plano, hay una limitación en que la movilidad del electrolito en la batería está limitada debido a un contacto plano ancho.

Por tanto, se requiere el desarrollo de un electrodo en el que se aplique un agente conductor que tenga una excelente conductividad eléctrica y pueda distribuirse uniformemente en el electrodo.

El documento EP 3 348 582 A1 divulga un electrodo formado a partir de una mezcla de una dispersión de nanotubos de carbono, un material activo y una resina aglutinante, comprendiendo la dispersión de nanotubos de carbono nanotubos de carbono de tipo haz, un medio de dispersión y caucho de nitrilo parcialmente hidrogenado que tiene un índice de doble enlace residual del 0,5-40 % en peso.

55 **Divulgación de la invención**60 **Problema técnico**

Un aspecto de la presente invención proporciona un nuevo electrodo que puede mejorar en gran medida la conductividad eléctrica en una batería y puede mejorar las características de vida útil de la batería debido a la excelente adhesión del electrodo.

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

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo que incluye una capa de material activo de electrodo, en el que la capa de material activo de electrodo incluye un material activo de electrodo; un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado; y un agente conductor, incluyendo el agente conductor una estructura de nanotubos de carbono en la que están unidas entre sí de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple, y la estructura de nanotubos de carbono se incluye en la capa de material activo de electrodo en una cantidad del 0,01-0,5 % en peso.

Según otra realización del concepto de la invención, se proporciona una batería secundaria que incluye el electrodo.

Efectos ventajosos

Dado que un electrodo según la presente invención se prepara usando una dispersión de agente conductor en la que se dispersan de manera apropiada nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz con un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado, las estructuras de nanotubos de carbono en forma de cuerda (forma de fibra larga) pueden conectarse entre sí para formar una estructura de red en el electrodo. En particular, dado que la estructura de red puede formarse para permitir la conexión conductora (distancia relativamente larga) entre materiales activos de electrodo en forma de partícula secundaria, así como la conexión conductora entre materiales primarios en los materiales activos de electrodo, puede formarse eficazmente la trayectoria conductora en el electrodo. Por consiguiente, puede mejorarse en gran medida la conductividad eléctrica en una batería incluso con una cantidad extremadamente pequeña de un agente conductor. Además, la capa de material activo de electrodo está fijada firmemente por las estructuras de nanotubos de carbono que forman la estructura de red, teniendo así un efecto de mejora de la adhesión del electrodo.

Además, cuando una suspensión de electrodo incluye las estructuras de nanotubos de carbono, se reduce la resistencia al polvo de la suspensión de electrodo en comparación con la técnica relacionada, logrando así un efecto de reducción de la resistencia del electrodo.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 son fotografías de TEM de un electrodo del ejemplo 1.

La figura 2 son fotografías de SEM tomadas después de secar, sobre una oblea de silicio, la dispersión de agente conductor de los ejemplos de preparación 1 a 5 (ejemplos de preparación 1 a 5 correspondientes a las figuras 2A a 2E, respectivamente).

La figura 3 son fotografías de SEM tomadas después de secar, sobre una oblea de silicio, la dispersión de agente conductor del ejemplo de preparación 1 (figura 3A) y el ejemplo de preparación 6 (figura 3B).

La figura 4 son fotografías que muestran el progreso de dejar reposar, durante 2 semanas, la dispersión de agente conductor de los ejemplos de preparación 1 a 5 (ejemplos de preparación 1 a 5 correspondientes a las figuras 4A a 4E, respectivamente).

La figura 5 son fotografías TEM de cada dispersión de agente conductor usada en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 4 y fotografías SEM de cada electrodo positivo del ejemplo 1 (figuras 5A) y el ejemplo comparativo 4 (figura 5B).

Modo para llevar a cabo la invención

No debe interpretarse que los términos o las palabras usados en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones estén limitados a un significado convencional o de diccionario, y deben interpretarse basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera apropiada el concepto de un término con el fin de explicar la invención de la mejor manera.

La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones a modo de ejemplo particulares únicamente y no pretende limitar la presente invención. Los términos de una forma singular pueden incluir formas plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Se entenderá que los términos "incluir", "comprender" o "tener", cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos adicionales.

En la presente memoria descriptiva, la expresión "%" indica % en peso a menos que se indique explícitamente lo contrario.

En la presente memoria descriptiva, la expresión "área de superficie específica" se mide mediante un método BET, en el que, específicamente, puede calcularse el área de superficie específica a partir de la cantidad de adsorción de gas de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) usando el dispositivo BELSORP-mini II de Bell Japan Inc.

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

Electrodo

10 Un electrodo según la presente invención incluye una capa de material activo de electrodo, en el que la capa de material activo de electrodo incluye un material activo de electrodo; un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado; y un agente conductor, incluyendo el agente conductor una estructura de nanotubos de carbono en la que están unidas entre sí de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple, y la estructura de nanotubos de carbono se incluye en la capa de material activo de electrodo en una cantidad del 0,01-0,5 % en peso.

15 El electrodo incluye una capa de material activo de electrodo. El electrodo puede incluir además un colector, y en este caso, la capa de material activo de electrodo puede estar dispuesta sobre una superficie o ambas superficies del colector.

20 El colector de corriente no está particularmente limitado siempre que el material del colector de corriente tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, una aleación de los mismos, teniendo los mismos una superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata o similar, carbono sinterizado, etc.

25 El colector puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión del material activo de electrodo. Además, el colector de electrodo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como las de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

30 La capa de material activo de electrodo incluye un material activo de electrodo, un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado y un agente conductor.

El material activo de electrodo puede ser un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo habitualmente usado en la técnica, y el tipo del mismo no está particularmente limitado.

35 Por ejemplo, como material activo de electrodo positivo puede usarse al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio y un óxido de litio que contiene litio. Específicamente, el óxido de litio puede incluir 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, $\text{LiNi}_{1-Y_1}\text{Mn}_{Y_1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_1 < 1$), $\text{LiNi}_{Z_1}\text{Mn}_{2-Z_1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z_1 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_2}\text{Co}_{Y_2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_2 < 1$), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y_3}\text{Mn}_{Y_3}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_3 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_2}\text{Co}_{Z_2}\text{O}_4$ (donde $0 < Z_2 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{P_1}\text{Co}_{Q_1}\text{Mn}_{R_1})\text{O}_2$ (donde $0 < P_1 < 1$, $0 < Q_1 < 1$, $0 < R_1 < 1$ y $P_1 + Q_1 + R_1 = 1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{P_2}\text{Co}_{Q_2}\text{Mn}_{R_2})\text{O}_4$ (donde $0 < P_2 < 2$, $0 < Q_2 < 2$, $0 < R_2 < 2$ y $P_2 + Q_2 + R_2 = 2$), etc.) o un óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso-otro metal (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{P_3}\text{Co}_{Q_3}\text{Mn}_{R_3}\text{M}^1)\text{O}_2$ (donde M^1 se selecciona del grupo que consiste en Al, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Ta, Nb, Mg, B, W y Mo, y P_3 , Q_3 , R_3 y S son las fracciones atómicas de cada elemento independiente, donde $0 < P_3 < 1$, $0 < Q_3 < 1$, $0 < R_3 < 1$, $0 < S < 1$ y $P_3 + Q_3 + R_3 + S = 1$), etc.), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o dos o más de los mismos.

50 Mientras tanto, el material activo de electrodo negativo puede incluir, por ejemplo, un material de carbono tal como grafito artificial, grafito natural, fibras de carbono grafitizado y carbono amorfo; un compuesto metálico que puede alearse con litio tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, una aleación de Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; un óxido metálico que puede estar dopado y no dopado con litio tal como SiO_v ($0 < v < 2$), SnO_2 , un óxido de vanadio y un óxido de litio-vanadio; o un material compuesto que incluye el compuesto metálico y el material de carbono, tal como un material compuesto de Si-C o un material compuesto de Sn-C, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, como material activo de electrodo negativo puede usarse una película delgada de litio metálico. Además, como material de carbono puede usarse tanto carbono de baja cristalinidad como carbono de alta cristalinidad.

60 El material activo de electrodo puede incluirse en una cantidad del 70 % en peso al 99,5 % en peso, preferiblemente del 80 % en peso al 99 % en peso, basada en el peso total de la capa de material activo de electrodo. Cuando el contenido del material activo de electrodo satisface el intervalo anterior, pueden lograrse una densidad de energía, una adhesión del electrodo y una conductividad eléctrica excelentes.

El agente conductor incluye una estructura de nanotubos de carbono.

65

La estructura de nanotubos de carbono incluye una pluralidad de unidades de nanotubos de carbono de pared simple. Específicamente, la estructura de nanotubos de carbono es una estructura de nanotubos de carbono en la que están unidas entre sí de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple, y más específicamente, la estructura de nanotubos de carbono puede ser una estructura de nanotubos de carbono en la que están unidas entre sí de 2 a 4.500 unidades de nanotubos de carbono de pared simple. Más específicamente, teniendo en cuenta la dispersabilidad de la estructura de nanotubos de carbono y la durabilidad del electrodo, lo más preferible es que la estructura de nanotubos de carbono sea una estructura de nanotubos de carbono en la que están unidas entre sí de 2 a 50 unidades de nanotubos de carbono de pared simple.

En la estructura de nanotubos de carbono, las unidades de nanotubos de carbono de pared simple pueden estar dispuestas unas al lado de otras (estructura cilíndrica en la que los ejes largos de las unidades están unidos en paralelo entre sí para tener flexibilidad) para formar la estructura de nanotubos de carbono y, por tanto, la estructura de nanotubos de carbono puede representar una forma de cuerda. Además, las estructuras de nanotubos de carbono pueden estar conectadas entre sí para formar una estructura de red en el electrodo.

Los electrodos convencionales que incluyen nanotubos de carbono se preparan generalmente dispersando nanotubos de carbono de tipo haz o de tipo enmarañado (una forma en la que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple o unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple están unidas entre sí o entrelazadas) en un medio de dispersión para preparar una dispersión de agente conductor y luego usando la dispersión de agente conductor. En este caso, los nanotubos de carbono se dispersan completamente en la dispersión de agente conductor convencional para existir como una dispersión de agente conductor en la que se dispersan unidades de nanotubos de carbono en forma de cadena simple. En la dispersión de agente conductor convencional, las unidades de nanotubos de carbono se cortan fácilmente mediante un procedimiento de dispersión excesiva de manera que las unidades de nanotubos de carbono tienen una longitud más corta que la longitud inicial. Además, las unidades de nanotubos de carbono también pueden cortarse fácilmente durante un procedimiento de laminación del electrodo, y se produce una limitación adicional en la que las unidades de nanotubos de carbono se cortan mediante un cambio de volumen excesivo del material activo de electrodo durante el funcionamiento de la batería. Por consiguiente, dado que se deteriora la conductividad del electrodo, hay una limitación en que se deterioran las características de entrada, las características de salida y las características de vida útil de la batería. Además, con respecto a la unidad de nanotubos de carbono de pared múltiple, los defectos estructurales son elevados debido a un mecanismo de crecimiento de nodos (no una forma lineal lisa, sino que los nodos están presentes debido a defectos generados durante un proceso de crecimiento). Por tanto, durante el procedimiento de dispersión, las unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple se cortan más fácilmente y es probable que las unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple cortadas cortas se agreguen entre sí por el apilamiento π - δ de carbonos de la unidad. Por consiguiente, es difícil que las unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple estén dispersas más uniformemente y presentes en una suspensión de electrodo.

Alternativamente, dado que la estructura de nanotubos de carbono incluida en el electrodo de la presente invención tiene la forma en la que están unidas entre sí unas al lado de otras de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple, que mantienen una elevada cristalinidad relativamente sin defectos estructurales, la longitud de las mismas puede mantenerse sin problemas sin cortarse incluso durante el funcionamiento de la batería y, por tanto, puede mantenerse la conductividad del electrodo. Además, dado que la conductividad del electrodo aumenta debido a la alta conductividad de la unidad de nanotubos de carbono de pared simple que tiene alta cristalinidad, pueden mejorarse significativamente las características de entrada, las características de salida y las características de vida útil de la batería. Además, dado que las estructuras de nanotubos de carbono pueden estar conectadas entre sí para tener una estructura de red en el electrodo, puede suprimirse el cambio de volumen excesivo del material activo de electrodo y, simultáneamente, puede garantizarse una trayectoria fuertemente conductora y puede suprimirse la exfoliación del material activo de electrodo para mejorar significativamente la adhesión del electrodo.

En la estructura de nanotubos de carbono, la unidad de nanotubos de carbono de pared simple puede tener un diámetro promedio de 0,5 nm a 10 nm, y particularmente de 1 nm a 9 nm. En el caso en el que se satisfaga el diámetro promedio, hay un efecto de maximizar la conductividad en el electrodo incluso con una cantidad extremadamente pequeña del agente conductor. El diámetro promedio corresponde a un valor promedio de diámetros de los 100 nanotubos de carbono de pared simple superiores que tienen un diámetro grande y los 100 nanotubos de carbono de pared simple inferiores que tienen un diámetro pequeño cuando el electrodo preparado se observa mediante un SEM.

En la estructura de nanotubos de carbono, la unidad de nanotubos de carbono de pared simple puede tener una longitud promedio de 1 μ m a 100 μ m, y particularmente de 5 μ m a 50 μ m. En el caso en el que se satisfaga la longitud promedio, dado que puede formarse una trayectoria conductora larga para la conexión conductora entre las partículas de material activo de electrodo y puede formarse una estructura de red única, hay un efecto de maximizar la conductividad en el electrodo incluso con una cantidad extremadamente pequeña del agente conductor. La longitud promedio corresponde a un valor promedio de longitudes de los 100 nanotubos de carbono de pared simple superiores que tienen una longitud larga y los 100 nanotubos de carbono de pared simple inferiores que tienen una longitud pequeña cuando el electrodo preparado se observa mediante un SEM.

La unidad de nanotubos de carbono de pared simple puede tener un área de superficie específica de 500 m²/g a 1.000 m²/g, y particularmente de 600 m²/g a 800 m²/g. Cuando se satisface el intervalo anterior, dado que puede garantizarse sin problemas la trayectoria conductora en el electrodo debido a la gran área de superficie específica, hay un efecto de maximizar la conductividad en el electrodo incluso con una cantidad extremadamente pequeña del agente conductor. El área de superficie específica de la unidad de nanotubos de carbono de pared simple puede calcularse a partir de la cantidad de adsorción de gas de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) usando un dispositivo BELSORP-mini II de Bell Japan Inc.

La estructura de nanotubos de carbono se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso al 0,5 % en peso, particularmente del 0,03 % en peso al 0,3 % en peso y más particularmente del 0,05 % en peso al 0,2 % en peso en la capa de material activo de electrodo. Cuando se satisface el intervalo anterior, dado que puede garantizarse la trayectoria conductora del electrodo, pueden mejorarse las características de vida útil de la batería al tiempo que se mantiene a un nivel bajo la resistencia del electrodo. En cambio, cuando se prepara el electrodo usando una dispersión de agente conductor que incluye unidades de nanotubos de carbono de pared simple convencionales que están completamente dispersas, no se incluye la estructura de nanotubos de carbono en la capa de material activo de electrodo o puede incluirse en un contenido muy bajo a un nivel insignificante incluso si se incluye involuntariamente. Dicho de otro modo, cuando se prepara el electrodo usando una dispersión de agente conductor que incluye unidades de nanotubos de carbono de pared simple convencionales que están completamente dispersas, no puede derivarse el contenido descrito anteriormente de la estructura de nanotubos de carbono.

Con respecto a la técnica relacionada en la que el electrodo incluye unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple, debía usarse un gran contenido (por ejemplo, más del 0,5 % en peso) de las unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple para compensar la baja conductividad de la unidad de nanotubos de carbono de pared múltiple. Además, en el caso en el que se prepara el electrodo usando una dispersión de agente conductor en la que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple están completamente dispersas, no pueden usarse las unidades de nanotubos de carbono de pared simple en un contenido bajo porque pueden cortarse las unidades de nanotubos de carbono de pared simple.

En cambio, la estructura de nanotubos de carbono incluida en el electrodo de la presente invención tiene una forma en la que están unidas entre sí unas al lado de otras de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple. Por tanto, la longitud de la misma puede mantenerse sin problemas sin cortarse incluso durante el funcionamiento de la batería y, por tanto, puede mantenerse la conductividad del electrodo y puede garantizarse sin problemas la conductividad del electrodo debido a la alta conductividad de la unidad de nanotubos de carbono de pared simple. Por consiguiente, las características de entrada, las características de salida y las características de vida útil de la batería pueden ser excelentes incluso si el contenido de la estructura de nanotubos de carbono en el electrodo es bajo.

El caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado es un material que comienza a incluirse en el electrodo a partir de la dispersión de agente conductor requerida para la preparación de una suspensión de electrodo. El caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado sirve para ayudar a que los nanotubos de carbono de tipo haz se dispersen sin problemas en la dispersión de agente conductor.

El caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado puede tener un peso molecular promedio en peso de 50.000 g/mol a 500.000 g/mol, y particularmente de 100.000 g/mol a 300.000 g/mol. En el caso en el que se satisfaga el intervalo anterior, dado que el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado puede penetrar fácilmente entre las unidades de nanotubos de carbono de pared simple en los nanotubos de carbono de tipo haz, es posible la dispersión apropiada de los nanotubos de carbono de tipo haz y puede mejorarse la estabilidad de fase de la dispersión de agente conductor.

El caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado puede incluirse en la capa de material activo de electrodo en una cantidad del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso, particularmente del 0,1 % en peso al 3,0 % en peso y más particularmente del 0,1 % en peso al 3,0 % en peso, por ejemplo, del 0,3 % en peso al 3,0 % en peso. En el caso en el que se satisfaga el intervalo anterior, puede controlarse de manera apropiada el diámetro de la estructura de nanotubos de carbono, puede mejorarse la estabilidad de dispersión de la estructura de nanotubos de carbono en la suspensión de electrodo y puede evitarse la gelificación por la compatibilidad entre un aglutinante (en particular, PVdF) y el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado. Por tanto, pueden mejorarse las características de entrada, las características de salida y las características de vida útil de la batería.

La razón en peso de la estructura de nanotubos de carbono con respecto al caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado puede estar en un intervalo de 1:0,1 a 1:10, y particularmente de 1:1 a 1:5. En el caso en el que se satisfaga el intervalo anterior, puede controlarse de manera apropiada el diámetro de la estructura de nanotubos de carbono, puede mejorarse adicionalmente la estabilidad de dispersión de la estructura de nanotubos de carbono en la suspensión de electrodo y puede evitarse adicionalmente la gelificación por la compatibilidad entre el aglutinante (en particular, PVdF) y el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado. Por tanto, pueden mejorarse las características de entrada, las características de salida y las características de vida útil de la batería.

La capa de material activo de electrodo puede incluir además el aglutinante. El aglutinante es para garantizar la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo o entre el material activo de electrodo y el colector, en la

que pueden usarse aglutinantes habituales usados en la técnica, y el tipo de los mismos no está particularmente limitado. El aglutinante puede incluir, por ejemplo, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, y preferiblemente del 1 % en peso al 3 % en peso, basada en el peso total de la capa de material activo de electrodo. En el caso en el que el contenido del aglutinante satisfaga el intervalo anterior, puede lograrse una excelente adhesión del electrodo al tiempo que se minimiza un aumento en la resistencia del electrodo.

Método de preparación del electrodo

A continuación, se describirá un método de preparación de un electrodo de la presente invención.

El método de preparación de un electrodo de la presente invención incluye: (1) una etapa de preparar una mezcla que contiene nanotubos de carbono de tipo haz, un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado y un medio de dispersión; (2) una etapa de dispersar los nanotubos de carbono de tipo haz en la mezcla para formar una dispersión de agente conductor; (3) una etapa de preparar una suspensión de electrodo que contiene la dispersión de agente conductor y un material activo de electrodo; y (4) una etapa de recubrir un colector con la suspensión de electrodo y luego secar el colector recubierto. El electrodo de la realización descrita anteriormente puede prepararse mediante el método anterior.

(1) Etapa de preparar la mezcla

La mezcla puede prepararse inyectando los nanotubos de carbono de tipo haz y el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado en el medio de dispersión. En el nanotubo de carbono de tipo haz, las unidades de nanotubos de carbono de pared simple descritas anteriormente están agregadas para estar presentes en forma de un haz, en las que el nanotubo de carbono de tipo haz incluye normalmente dos o más unidades de nanotubos de carbono de pared simple. Específicamente, el número de unidades de nanotubos de carbono que constituyen el nanotubo de carbono de tipo haz es mayor que el número de unidades de nanotubos de carbono que constituyen la estructura de nanotubos de carbono descrita anteriormente.

Dado que el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado es el mismo que el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado descrito anteriormente, se omitirá la descripción.

La razón en peso del nanotubo de carbono de tipo haz con respecto al caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado puede estar en un intervalo de 1:0,1 a 1:10, y particularmente de 1:1 a 1:5. Puede controlarse de manera apropiada el diámetro de la estructura de nanotubos de carbono, puede mejorarse adicionalmente la estabilidad de dispersión de la estructura de nanotubos de carbono en la suspensión de electrodo y puede evitarse adicionalmente la gelificación por la compatibilidad entre el aglutinante (en particular, PVdF) y el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado. Por tanto, pueden mejorarse las características de entrada, las características de salida y las características de vida útil de la batería.

El medio de dispersión puede incluir, por ejemplo, disolventes orgánicos polares a base de amida tales como dimetilformamida (DMF), dietilformamida, dimetilacetamida (DMAc) y N-metilpirrolidona (NMP); alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol (alcohol isopropílico), 1-butanol (n-butanol), 2-metil-1-propanol (isobutanol), 2-butanol (sec-butanol), 1-metil-2-propanol (terc-butanol), pentanol, hexanol, heptanol u octanol; glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol o hexilenglicol; alcoholes polihidroxilados tales como glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol; éteres de glicol tales como monometil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monometil éter de trietilenglicol, monometil éter de tetraetilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monoetil éter de trietilenglicol, monoetil éter de tetraetilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, monobutil éter de trietilenglicol o monobutil éter de tetraetilenglicol; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil propil cetona o ciclopentanona; y ésteres tales como acetato de etilo, γ -butirolactona y ϵ -propiolactona, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos, pero no se limita a los mismos. Específicamente, el medio de dispersión puede ser N-metilpirrolidona (NMP).

El contenido de sólidos en la disolución mixta puede estar en un intervalo del 0,1 % en peso al 10 % en peso, y particularmente del 1 % en peso al 5 % en peso. Puede controlarse de manera apropiada el diámetro de la estructura de nanotubos de carbono y puede mejorarse adicionalmente la estabilidad de dispersión de la estructura de nanotubos de carbono en la suspensión de electrodo. Además, la suspensión de electrodo puede tener un alto contenido de sólidos al tiempo que se mantienen una viscosidad y una elasticidad apropiadas.

(2) Etapa de formar la dispersión de agente conductor

Puede realizarse un procedimiento para dispersar los nanotubos de carbono de tipo haz en la mezcla usando un dispositivo de mezclado tal como un homogeneizador, un molino de perlas, un molino de bolas, un molino de cesta, un molino de atrición, un agitador universal, una mezcladora ClearMixer, un molino de espigas, una mezcladora TK o un equipo de dispersión ultrasónica (sonicación). Entre estos, es preferible un método de molienda con perlas en el sentido de que puede controlarse el tamaño del diámetro de la estructura de nanotubos de carbono, puede lograrse la distribución uniforme de las estructuras de nanotubos de carbono y hay una ventaja en los costes.

- El método de molienda con perlas puede ser tal como sigue. Se añade la mezcla a un recipiente que contiene perlas, se hace girar el recipiente y, por tanto, pueden dispersarse los nanotubos de carbono de tipo haz.

En este caso, las condiciones en las que se realiza el método de molienda con perlas son las siguientes.

- El diámetro promedio de las perlas puede ser de 0,5 mm a 1,5 mm, y particularmente de 0,5 mm a 1,0 mm. En el caso en el que se satisfaga el intervalo, durante el procedimiento de dispersión, no se rompe la estructura de nanotubos de carbono y puede controlarse de manera apropiada el diámetro de la misma, y puede prepararse una disolución de dispersión que tiene una composición uniforme.
- La velocidad de revolución del recipiente puede ser de 500 rpm a 10.000 rpm, y particularmente de 2.000 rpm a 6.000 rpm. En el caso en el que se satisfaga el intervalo, durante el procedimiento de dispersión, no se rompe la estructura de nanotubos de carbono y puede controlarse de manera apropiada el diámetro de la misma, y puede prepararse una disolución de dispersión que tiene una composición uniforme.
- El tiempo para realizar la molienda con perlas puede ser de 0,5 horas a 10 horas, particularmente de 1 hora a 5 horas y más particularmente de 1 hora a 2 horas. En el caso en el que se satisfaga el intervalo, durante el procedimiento de dispersión, no se rompe la estructura de nanotubos de carbono y puede controlarse de manera apropiada el diámetro de la misma, y puede prepararse una disolución de dispersión que tiene una composición uniforme. El tiempo para realizar la molienda con perlas significa el tiempo total de uso del molino de perlas y, por ejemplo, si se realiza la molienda con perlas varias veces, significa el tiempo total que se tarda en las varias veces.

Las condiciones de la molienda con perlas son para dispersar de manera apropiada los nanotubos de carbono de tipo haz, y particularmente, excepto cuando los nanotubos de carbono de tipo haz están completamente dispersos en una cadena de los nanotubos de carbono de pared simple. Es decir, las condiciones de la molienda con perlas son para dispersar de manera apropiada los nanotubos de carbono de tipo haz para formar la estructura de nanotubos de carbono en la que están unidas entre sí unas al lado de otras de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple en la dispersión de agente conductor preparada. Esto puede conseguirse sólo en el caso en el que se controlan estrictamente la composición de la mezcla, las condiciones de la molienda con perlas, etc.

- A través del procedimiento, puede formarse la dispersión de agente conductor que contiene las estructuras de nanotubos de carbono.

(3) Etapa de preparar la suspensión de electrodo

- Cuando la dispersión de agente conductor se prepara mediante el procedimiento descrito anteriormente, se mezcla un material activo de electrodo con la dispersión de agente conductor para formar una suspensión de electrodo. En este caso, como material activo de electrodo pueden usarse los materiales activos de electrodo descritos anteriormente.
- Además, pueden incluirse adicionalmente un aglutinante y un disolvente en la suspensión de electrodo según sea necesario. En este caso, como aglutinante puede usarse el aglutinante de la realización descrita anteriormente. El disolvente, por ejemplo, puede incluir disolventes orgánicos polares a base de amida tales como dimetilformamida (DMF), dietilformamida, dimetilacetamida (DMAc) y N-metilpirrolidona (NMP); alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol (alcohol isopropílico), 1-butanol (n-butanol), 2-metil-1-propanol (isobutanol), 2-butanol (sec-butanol), 1-metil-2-propanol (terc-butanol), pentanol, hexanol, heptanol u octanol; glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol o hexilenglicol; alcoholes polihidroxilados tales como glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol; éteres de glicol tales como monometil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monometil éter de trietilenglicol, monometil éter de tetraetilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monoetil éter de trietilenglicol, monoetil éter de tetraetilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, monobutil éter de trietilenglicol o monobutil éter de tetraetilenglicol; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil propil cetona o ciclopentanona; y ésteres tales como acetato de etilo, γ -butirolactona y ϵ -propiolactona, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos. El disolvente puede ser igual a o diferente del medio de dispersión usado en la predispersión, y el disolvente puede ser preferiblemente N-metilpirrolidona (NMP).

Mientras tanto, en este caso, el material activo de electrodo puede incluirse en una cantidad del 70 % en peso al 99,5 % en peso, y preferiblemente del 80 % en peso al 99 % en peso, basada en el contenido de sólidos total en la suspensión de electrodo. Cuando el contenido del material activo de electrodo satisface el intervalo anterior, pueden lograrse una densidad de energía, adhesión del electrodo y una conductividad eléctrica excelentes.

Además, en el caso en el que se incluya el aglutinante, el aglutinante puede incluirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, particularmente del 0,5 % en peso al 5 % en peso y preferiblemente del 1 % en peso al 3 % en peso, basada en el contenido de sólidos total en la suspensión de electrodo.

El contenido de sólidos en la suspensión de electrodo puede estar en un intervalo del 60 % en peso al 80 % en peso, y particularmente del 65 % en peso al 75 % en peso. En el caso en el que se satisfaga el intervalo anterior, puede suprimirse la migración del agente conductor y el aglutinante debida a la evaporación del disolvente durante el secado después del recubrimiento con la suspensión de electrodo y puede prepararse un electrodo que tiene una adhesión del electrodo y una conductividad eléctrica excelentes. Además, puede prepararse un electrodo de alta calidad con menos deformación durante la laminación.

(4) Etapa de formar la capa de material activo de electrodo

A continuación, se forma una capa de material activo de electrodo recubriendo con la suspensión de electrodo preparada tal como se describió anteriormente y secando. Específicamente, puede formarse la capa de material activo de electrodo mediante un método de recubrir un colector de electrodo con la suspensión de electrodo y luego secar el colector recubierto, o puede formarse mediante un método de colar la suspensión de electrodo sobre un soporte independiente y luego laminar una película independiente del soporte sobre el colector de electrodo. Si es necesario, después de que la capa de material activo de electrodo se forme mediante el método descrito anteriormente, puede realizarse adicionalmente un procedimiento de laminación.

En este caso, el secado y la laminación pueden realizarse en condiciones apropiadas teniendo en cuenta las propiedades físicas del electrodo que va a prepararse finalmente, y no están particularmente limitadas.

Batería secundaria

A continuación, se describirá una batería secundaria según la presente invención.

La batería secundaria según la presente invención incluye un electrodo de la presente invención tal como se describió anteriormente. En este caso, el electrodo puede ser al menos uno de entre un electrodo positivo y un electrodo negativo. Específicamente, la batería secundaria según la presente invención puede incluir un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y un electrolito. En este caso, al menos uno de entre el electrodo positivo y el electrodo negativo incluye el electrodo descrito anteriormente de la presente invención, es decir, la capa de material activo de electrodo, en el que la capa de material activo de electrodo incluye un material activo de electrodo; un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado; y un agente conductor, incluyendo el agente conductor una estructura de nanotubos de carbono en la que están unidas entre sí de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple, y la estructura de nanotubos de carbono puede incluirse en la capa de material activo de electrodo en una cantidad del 0,01-0,5 % en peso. Preferiblemente, el electrodo de la presente invención puede ser un electrodo positivo. Dado que el electrodo según la presente invención se describió anteriormente, se omitirán las descripciones detalladas y sólo se describirán a continuación otros componentes.

El separador separa el electrodo positivo y el electrodo negativo y proporciona una trayectoria de movimiento de los iones litio, en el que como separador puede usarse cualquier separador sin particular limitación siempre que se use normalmente en una batería secundaria. Específicamente, como separador puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir 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 y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado de fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión. Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un componente polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente el separador que tiene una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

El electrolito puede incluir un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito inorgánico sólido o un electrolito inorgánico de tipo masa fundida que puede usarse en la preparación de la batería secundaria de litio, pero no se limita a los mismos.

Específicamente, el electrolito puede incluir un disolvente orgánico no acuoso y una sal metálica.

Por ejemplo, como disolvente orgánico no acuoso pueden usarse disolventes orgánicos apróticos tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato

de dietilo, γ -butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxi franc, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster fosfato, trimetoximetano, un derivado de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, un derivado de carbonato de propileno, un derivado de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo.

En particular, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, carbonatos de tipo anillo de entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, disocian bien una sal de litio en la disolución de electrolito debido a altas constantes dieléctricas como disolventes orgánicos de alta viscosidad y, por tanto, puede usarse preferiblemente el carbonato de tipo anillo. Dado que puede prepararse una disolución de electrolito que tiene alta conductividad eléctrica cuando el carbonato de tipo anillo se mezcla con carbonato lineal de baja viscosidad y baja constante dieléctrica, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, en una razón apropiada, puede usarse más preferiblemente el carbonato de tipo anillo.

Como sal metálica puede usarse una sal de litio, y la sal de litio es un material que es fácilmente soluble en la disolución de electrolito no acuosa, en la que, por ejemplo, como anión de la sal de litio puede usarse al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- y $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$.

Además de los componentes de electrolito descritos anteriormente, puede incluirse adicionalmente en el electrolito al menos un aditivo, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato de haloalquileo tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexaafosfórica, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, un colorante de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol o tricloruro de aluminio, con el propósito de mejorar las características de vida útil de la batería, evitar una disminución en la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería.

La batería secundaria según la presente invención tal como anteriormente tiene una excelente adhesión del electrodo y excelentes características de vida útil a alta temperatura en comparación con una batería secundaria típica.

A continuación en el presente documento, se describirá en más detalle la presente invención según ejemplos específicos.

Ejemplo de preparación 1: Preparación de la dispersión de agente conductor

Se mezclaron nanotubos de carbono de tipo haz (que tenían un área de superficie específica de 650 m²/g) compuestos por unidades de nanotubos de carbono de pared simple que tenían un diámetro promedio de 1,5 nm y una longitud promedio de 5 μ m o más y cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados (peso molecular promedio en peso: 260.000 g/mol) en N-metilpirrolidona (NMP) que es un disolvente para preparar una mezcla de modo que el contenido de sólidos fue del 2,4 % en peso.

Se agitó la mezcla en un método de molienda con perlas y se dispersaron los nanotubos de carbono de tipo haz en el disolvente para preparar una dispersión de agente conductor. En este caso, el diámetro de las perlas fue de 1 mm, la velocidad de revolución del recipiente de agitación que contenía las perlas fue de 3.000 rpm y se realizó la agitación durante 60 minutos. La dispersión de agente conductor incluía una estructura de nanotubos de carbono que tenía una forma en la que estaban unidas entre sí unas al lado de otras de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple.

En la dispersión de agente conductor, la cantidad de estructuras de nanotubos de carbono fue del 0,4 % en peso y la cantidad de cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados fue del 2,0 % en peso.

Ejemplo de preparación 2: Preparación de la dispersión de agente conductor

Se preparó una dispersión de agente conductor de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1, excepto por la preparación de la dispersión de agente conductor de modo que el 0,4 % en peso de las estructuras de nanotubos de carbono y el 0,2 % en peso de los cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados estaban presentes en la dispersión de agente conductor.

Ejemplo de preparación 3: Preparación de la dispersión de agente conductor

Se preparó una dispersión de agente conductor de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1, excepto porque se usó un poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF, Solef-5130) que tenía un peso molecular promedio en peso de 880.000 g/mol en lugar del caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado.

Ejemplo de preparación 4: Preparación de la dispersión de agente conductor

Se preparó una dispersión de agente conductor de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1, excepto porque se usó un poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF, KF9700) que tenía un peso molecular promedio en peso de 880.000 g/mol en lugar del caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado.

5 Ejemplo de preparación 5: Preparación de la dispersión de agente conductor

Se preparó una dispersión de agente conductor de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1, excepto porque no se usó el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado.

10 Ejemplo de preparación 6: Preparación de la dispersión de agente conductor

Se preparó una dispersión de agente conductor de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1, excepto porque se usaron nanotubos de carbono de tipo haz (que tenían un área de superficie específica de 185 m²/g) compuestas por unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple que tenían un diámetro promedio de 10 nm y una longitud promedio de 1 µm en lugar del nanotubo de carbono de tipo haz usado en el ejemplo de preparación 1.

Ejemplo experimental 1: Observación de la dispersabilidad y la formación de la estructura de nanotubos de carbono en la dispersión de agente conductor

20 Con respecto a cada uno de los ejemplos de preparación 1 a 6, se observaron la dispersabilidad y la formación de la estructura de nanotubos de carbono a través de un SEM, y se muestran los resultados en las figuras 2 y 3. Las figuras 2A a 2E corresponden secuencialmente a los ejemplos de preparación 1 a 5, respectivamente. La figura 3A corresponde al ejemplo de preparación 1 y la figura 3B al ejemplo de preparación 6.

25 Ejemplo experimental 2: Evaluación de la formación de nanotubos de carbono de tipo haz en la dispersión de agente conductor

Se dejaron reposar las dispersiones de agente conductor de los ejemplos de preparación 1 a 5 a 25 °C durante 2 semanas, y se muestran los resultados en la figura 4.

30 Haciendo referencia a la figura 2, en el caso de los ejemplos de preparación 1 y 2, puede observarse que está presente una estructura de nanotubos de carbono en la que estaban unidas entre sí unas al lado de otras de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple. Además, puede observarse que los grados de dispersión de los ejemplos de preparación 1 y 2 en los que se usó el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado como dispersante son mejores que los de los ejemplos de preparación 3 y 4 en los que se usó poli(fluoruro de vinilideno) y que el del ejemplo de preparación 5 sin usar un dispersante. Además, haciendo referencia a la figura 4, dado que los grados de dispersión de los ejemplos de preparación 1 y 2 son mejores que otros ejemplos de preparación, puede observarse que la dispersabilidad se mantiene mejor incluso después de dejarse reposar durante un largo tiempo. Además, dado que en el ejemplo de preparación 1 se usó el 2,0 % en peso del caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado, la dispersabilidad del ejemplo de preparación 1 es mejor que la del ejemplo de preparación 2 en el que se usó el 0,2 % en peso del mismo.

45 Haciendo referencia a la figura 3, puede observarse que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple en la dispersión conductora del ejemplo de preparación 1 no se cortan y se mantienen en una longitud de fibra larga, y muestran alta dispersabilidad. Por otro lado, puede observarse que las unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple en la dispersión conductora del ejemplo de preparación 6 se cortan en su mayoría y están presentes sólo en una longitud de 1 µm, y tienen baja dispersabilidad, incluso aunque se aplique el procedimiento de dispersión en las mismas condiciones.

50 Por consiguiente, puede observarse que el uso del caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado, el contenido del mismo y el uso apropiado de los nanotubos de carbono de tipo haz compuestos por las unidades de nanotubos de carbono de pared simple pueden mejorar la dispersabilidad y la conductividad.

Ejemplos y ejemplos comparativos

55 Ejemplo 1: Fabricación del electrodo positivo

Se añadieron LiNi_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}O₂ (NCM622) y un aglutinante (PVDF, KF9700) a la dispersión de agente conductor del ejemplo de preparación 1 y se añadió adicionalmente N-metilpirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo que tenía un contenido de sólidos del 72,0 % en peso. Con la suspensión de electrodo positivo se recubrió un colector de corriente de película delgada de Al que tenía un grosor de 20 µm, se secó a 130 °C y se laminó para preparar un electrodo positivo que incluía una capa de material activo de electrodo positivo.

65 En la capa de material activo de electrodo positivo, se incluye el LiNi_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}O₂ (NCM622) en una cantidad del 97,9 % en peso, se incluye el aglutinante en una cantidad del 1,8 % en peso, se incluye el caucho de nitrilo-butadieno

hidrogenado en una cantidad del 0,25 % en peso y se incluye la estructura de nanotubos de carbono en una cantidad del 0,05 % en peso.

5 Haciendo referencia a las figuras 1 y 5A, puede observarse que, en el electrodo positivo del ejemplo 1, una estructura de nanotubos de carbono en forma de cuerda forma una estructura de red y conecta NCM622 entre sí.

Ejemplo 2: Fabricación del electrodo positivo

10 Se añadieron $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) y un aglutinante (PVDF, KF9700) a la dispersión de agente conductor del ejemplo de preparación 1 y se añadió adicionalmente N-metilpirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo que tenía un contenido de sólidos del 70,1 % en peso. Con la suspensión de electrodo positivo se recubrió un colector de corriente de película delgada de Al que tenía un grosor de 20 μm , se secó a 130 °C y se laminó para preparar un electrodo positivo que incluía una capa de material activo de electrodo positivo

15 En la capa de material activo de electrodo positivo, se incluye el $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) en una cantidad del 97,6 % en peso, se incluye el aglutinante en una cantidad del 1,8 % en peso, se incluye el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado en una cantidad del 0,5 % en peso y se incluye la estructura de nanotubos de carbono en una cantidad del 0,1 % en peso.

20 Ejemplo comparativo 1: Fabricación del electrodo positivo

(1) Preparación de la dispersión de agente conductor

25 Se mezclaron un negro de carbono que tenía un área de superficie específica de 240 m^2/g y cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados (peso molecular promedio en peso: 260.000 g/mol) con N-metilpirrolidona (NMP) que es un disolvente para preparar una mezcla que tenía un contenido de sólidos del 16,5 % en peso.

30 Se agitó la mezcla en un método de molienda con perlas y se dispersaron los nanotubos de carbono de tipo haz en el disolvente para preparar una dispersión de agente conductor. En este caso, el diámetro de las perlas fue de 1 mm, la velocidad de revolución del recipiente de agitación que contenía las perlas fue de 3.000 rpm y se realizó la agitación durante 60 minutos.

35 En la dispersión de agente conductor, la cantidad del negro de carbono fue del 15 % en peso y la cantidad de los cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados fue del 1,5 % en peso.

(2) Preparación del electrodo positivo

40 Se añadieron $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) y un aglutinante (PVDF, KF9700) a la dispersión de agente conductor y se añadió adicionalmente N-metilpirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo que tenía un contenido de sólidos del 72,0 % en peso. Con la suspensión de electrodo positivo se recubrió un colector de corriente de película delgada de Al que tenía un grosor de 20 μm , se secó a 130 °C y se laminó para preparar un electrodo positivo que incluía una capa de material activo de electrodo positivo.

45 En la capa de material activo de electrodo positivo, se incluye el $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) en una cantidad del 96,35 % en peso, se incluye el aglutinante en una cantidad del 2,0 % en peso, se incluye el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado en una cantidad del 0,15 % en peso y se incluye el negro de carbono en una cantidad del 1,5 % en peso.

Ejemplo comparativo 2: Fabricación del electrodo positivo

50 Se añadieron $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) y un aglutinante (PVDF, KF9700) a la dispersión de agente conductor del ejemplo de preparación 6 y se añadió adicionalmente N-metilpirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo que tenía un contenido de sólidos del 72,1 % en peso. Con la suspensión de electrodo positivo se recubrió un colector de corriente de película delgada de Al que tenía un grosor de 20 μm , se secó a 130 °C y se laminó para preparar un electrodo positivo que incluía una capa de material activo de electrodo positivo.

55 En la capa de material activo de electrodo positivo, se incluye el $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) en una cantidad del 97,48 % en peso, se incluye el aglutinante en una cantidad del 1,8 % en peso, se incluye el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado en una cantidad del 0,12 % en peso y se incluye el nanotubo de carbono de pared múltiple en una cantidad del 0,6 % en peso.

60 Ejemplo comparativo 3: Fabricación del electrodo positivo

65 Se añadieron $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) y un aglutinante (PVDF, KF9700) a la dispersión de agente conductor del ejemplo de preparación 6 y se añadió adicionalmente N-metilpirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo que tenía un contenido de sólidos del 71,8 % en peso. Con la suspensión de electrodo positivo se

recubrió un colector de corriente de película delgada de Al que tenía un grosor de 20 μm , se secó a 130 °C y se laminó para preparar un electrodo positivo que incluía una capa de material activo de electrodo positivo.

En la capa de material activo de electrodo positivo, se incluye el $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) en una cantidad del 97,04 % en peso, se incluye el aglutinante en una cantidad del 2,0 % en peso, se incluye el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado en una cantidad del 0,16 % en peso y se incluye el nanotubo de carbono de pared múltiple en una cantidad del 0,8 % en peso.

Ejemplo comparativo 4: Fabricación del electrodo positivo

(1) Preparación de la dispersión de agente conductor

Se mezclaron nanotubos de carbono de tipo haz (que tenían un área de superficie específica de 650 m^2/g) compuestos por unidades de nanotubos de carbono de pared simple que tenían un diámetro promedio de 1,5 nm y una longitud promedio de 5 μm o más y cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados (peso molecular promedio en peso: 260.000 g/mol) en N-metilpirrolidona (NMP) que es un disolvente para preparar una mezcla de modo que el contenido de sólidos fue del 4,4 % en peso.

Se agitó la mezcla en un método de molienda con perlas y se dispersaron los nanotubos de carbono de tipo haz en el disolvente para preparar una dispersión de agente conductor. En este caso, el diámetro de las perlas fue de 1 mm, la velocidad de revolución del recipiente de agitación que contenía las perlas fue de 3.000 rpm y, cuando un ciclo era realizar la agitación durante 60 minutos, se realizaron un total de cuatro ciclos (60 minutos de enfriamiento natural entre ciclos).

En la dispersión de material conductor, la cantidad de nanotubos de carbono de tipo haz fue del 0,4 % en peso y la cantidad de los cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados fue del 4,0 % en peso.

(2) Preparación del electrodo positivo

Se añadieron $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) y un aglutinante (PVDF, KF9700) a la dispersión de agente conductor y se añadió adicionalmente N-metilpirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo que tenía un contenido de sólidos del 72,0 % en peso. Con la suspensión de electrodo positivo se recubrió un colector de corriente de película delgada de Al que tenía un grosor de 20 μm , se secó a 130 °C y se laminó para preparar un electrodo positivo que incluía una capa de material activo de electrodo positivo.

En la capa de material activo de electrodo positivo, se incluye el $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) en una cantidad del 97,65 % en peso, se incluye el aglutinante en una cantidad del 1,8 % en peso, se incluye el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado en una cantidad del 0,5 % en peso y se incluye el nanotubo de carbono de pared simple en una cantidad del 0,05 % en peso. Con referencia a la figura 5B, no se observa ninguna estructura de nanotubos de carbono en la capa de material activo de electrodo positivo, y puede observarse que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple existen individualmente como cadena simple. Aunque se observa que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple están parcialmente superpuestas en la figura 5B, esto no es un estado unido, sino que sólo se observa que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple están superpuestas por encima y por debajo de la dirección de observación y la orientación no es la misma.

Ejemplo experimental 3

Se secó a vacío cada suspensión de electrodo positivo usada para preparar los electrodos positivos de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 a 130 °C durante 3 horas, y luego se pulverizó para preparar polvo. Después de eso, se prepararon gránulos bajo una carga de 9,8 MPa a 25 °C y en una atmósfera del 50 % de humedad relativa usando el equipo Loresta GP de Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd. A continuación, se midió la resistencia al polvo mediante el método de 4 sondas. Los resultados de medición se muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo experimental 4

Se midió cada adhesión de los electrodos positivos preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 mediante un método de ensayo de desprendimiento a 90°.

Específicamente, se une una cinta de doble cara a un portaobjetos de vidrio y se colocó sobre el portaobjetos de vidrio el electrodo recortado a 20 mm x 180 mm y se unió al mismo sometiendo un rodillo de 2 kg a movimiento de vaivén 10 veces, y luego se tiró de la misma a 200 mm/min usando un dispositivo UTM (TA company) para medir la fuerza de desprendimiento a partir del portaobjetos de vidrio. En este caso, el ángulo de medición del portaobjetos de vidrio y el electrodo fue de 90°. Los resultados de medición se muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo experimental 5

Se preparó una monocelda combinando el electrodo positivo, el electrodo negativo y un separador a base de polietileno de 15 μm de grosor preparados según los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4. En este caso, se preparó el electrodo negativo mezclando grafito, SBR/CMC y un agente conductor en una razón en peso de 96,5:2,5:1 para preparar una suspensión de electrodo negativo, con la que se recubrió una lámina de cobre de 10 μm y se secó a 100 °C. A continuación, se inyectó una disolución de electrolito en la que se disolvió LiPF_6 1 M en un disolvente mixto (DEC:EC=1:1) de carbonato de dimetilo (DEC) y carbonato de etileno (EC) para fabricar una batería secundaria de litio.

Se cargó y descargó la batería secundaria de litio preparada tal como se describió anteriormente a 45 °C a 0,33 C/0,33 C durante 60 veces y luego se midieron las características de vida útil usando la eficiencia de carga y descarga medida. Los resultados de medición se muestran en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Área de superficie específica del agente conductor (m^2/g)	650	650	240	185	185	650
Contenido de agente conductor (% en peso)	0,05 (estructura de nanotubos de carbono)	0,1 (estructura de nanotubos de carbono)	1,5 (negro de carbono)	0,6 (unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple)	0,8 (unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple)	0,05 (unidades de nanotubos de carbono completamente dispersas)
Contenido de aglutinante (% en peso)	1,8	1,8	2,0	1,8	2,0	1,8
Sólidos de la suspensión (% en peso)	72	73,3	72,0	72,1	72,0	73,3
Resistencia al polvo de la suspensión ($\Omega \text{ cm}$)	21,8	22,7	154	72,7	29,6	1.580
Adhesión del electrodo ($\text{gf}/20 \text{ mm}$)	20,6	20,9	19,7	14,1	19,0	3,1
Características de vida útil (%)	98,7	98,1	93,8	94,5	95,4	85,5

Con referencia a la tabla 1, puede observarse que la adhesión del electrodo y las características de vida útil de los ejemplos 1 y 2 que incluyen la estructura de nanotubos de carbono descrita en la presente memoria descriptiva son altas, y la resistencia al polvo de la suspensión usada en la fabricación del electrodo es baja.

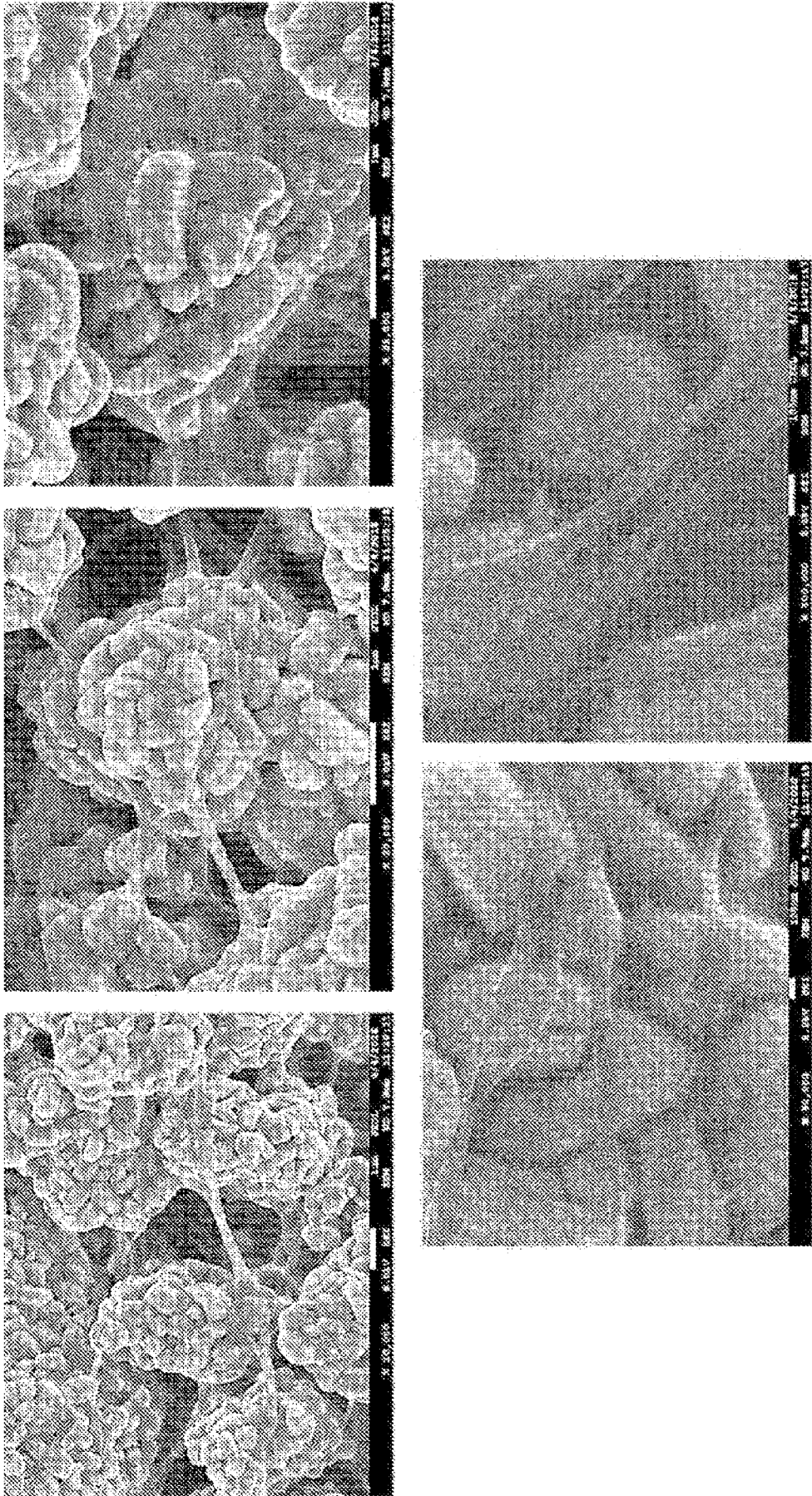
En particular, en el caso de los ejemplos comparativos 2 y 3, a medida que se cortó la unidad de nanotubos de carbono de pared múltiple en el procedimiento de dispersión, es difícil mantener la trayectoria conductora y, por tanto, la resistencia al polvo de la suspensión es alta y la estructura de red conductora fue difícil de formar en el electrodo y, por tanto, parece tener una adhesión del electrodo y características de vida útil bajas.

En el ejemplo comparativo 4, se dispersaron excesivamente los nanotubos de carbono de tipo haz, de modo que los nanotubos de carbono de pared simple se separaron individualmente como cadena simple para existir en el electrodo. Además, se cortan los nanotubos de carbono de pared simple durante el procedimiento de fabricación de la batería, no pueden formar una estructura de red como estructura de nanotubos de carbono de tipo cuerda y sólo existen en contacto cercano con la superficie del material activo de electrodo. Por consiguiente, dado que la red conductora no puede mantenerse sin problemas, puede observarse que la resistencia al polvo de la suspensión es alta y la adhesión del electrodo y las características de vida útil son bajas.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo que comprende una capa de material activo de electrodo que comprende un material activo de electrodo, un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado y un agente conductor;
5 en el que el agente conductor comprende una estructura de nanotubos de carbono en la que están unidas entre sí de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple; y
10 en el que la estructura de nanotubos de carbono se incluye en la capa de material activo de electrodo en una cantidad del 0,01-0,5 % en peso.
2. Electrodo según la reivindicación 1, en el que una pluralidad de las estructuras de nanotubos de carbono están conectadas entre sí para formar una estructura de red en el electrodo.
- 15 3. Electrodo según la reivindicación 1, en el que, en la estructura de nanotubos de carbono, las unidades de nanotubos de carbono de pared simple están dispuestas unas al lado de otras y unidas entre sí.
4. Electrodo según la reivindicación 1, en el que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple tienen un diámetro promedio de 0,5 nm a 10 nm, siendo este el promedio de los diámetros de los 100 nanotubos de carbono de pared simple superiores que tienen los diámetros más grandes y los 100 nanotubos de carbono de pared simple inferiores que tienen los diámetros más pequeños cuando se observa el electrodo usando un microscopio electrónico de barrido.
20
5. Electrodo según la reivindicación 1, en el que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple tienen una longitud promedio de 1 μm a 100 μm , siendo esta el promedio de las longitudes de los 100 nanotubos de carbono de pared simple superiores que tienen las longitudes más grandes y los 100 nanotubos de carbono de pared simple inferiores que tienen las longitudes más pequeñas cuando se observa el electrodo usando un microscopio electrónico de barrido.
25
- 30 6. Electrodo según la reivindicación 1, en el que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple tienen un área de superficie específica de 500 m^2/g a 1.000 m^2/g , tal como se determina mediante un método BET.
7. Electrodo según la reivindicación 1, en el que el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 g/mol a 500.000 g/mol.
35
8. Electrodo según la reivindicación 1, en el que la razón en peso de la estructura de nanotubos de carbono y el caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado es de 1:0,1 a 1:10.
9. Electrodo según la reivindicación 1, que es un electrodo positivo.
40
10. Batería secundaria que comprende el electrodo según la reivindicación 1.

FIG. 1



2014

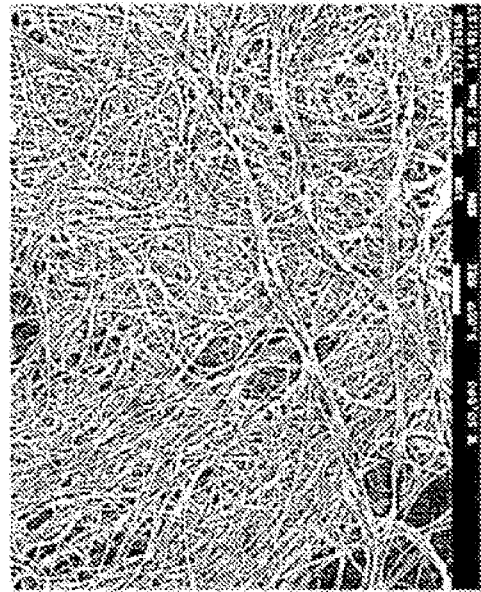
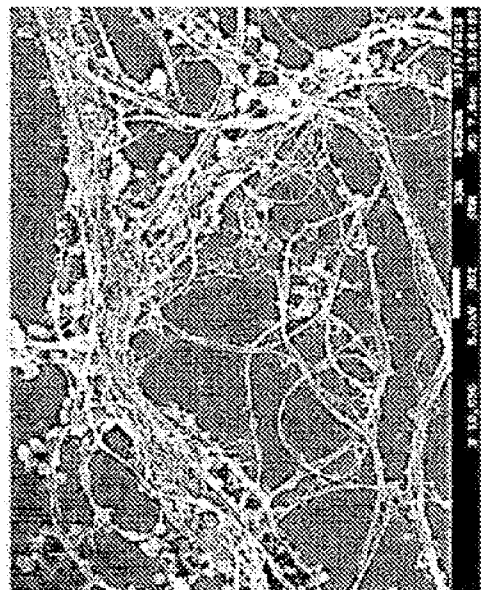
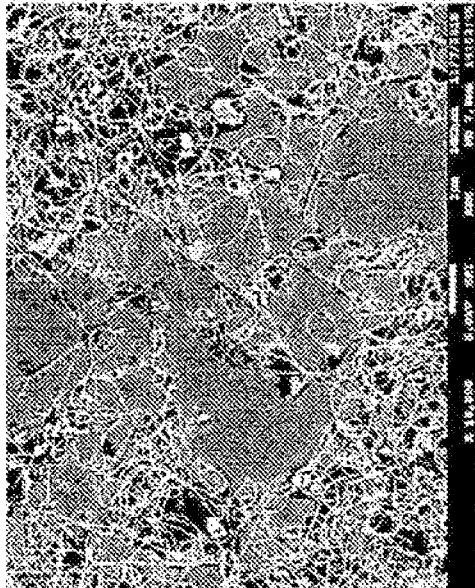
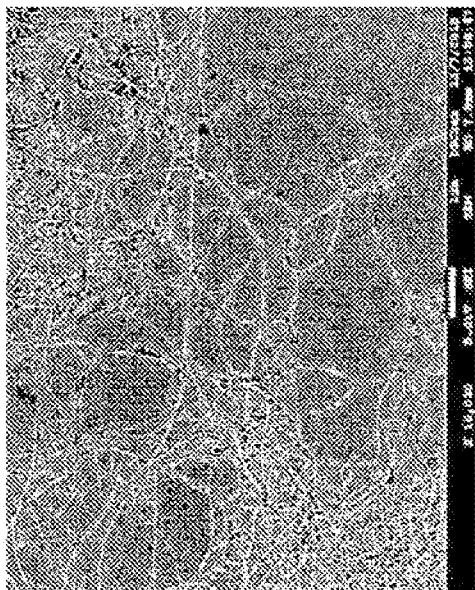
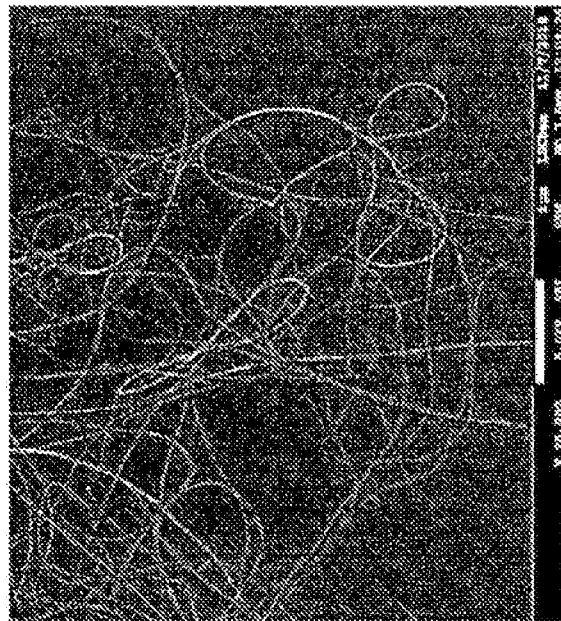
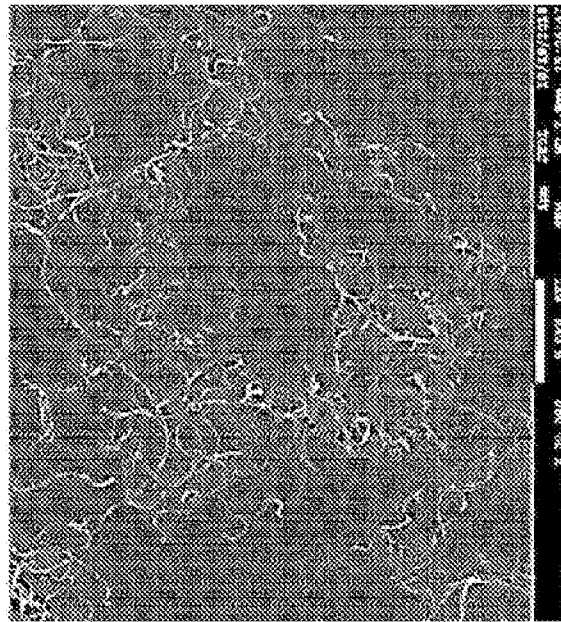


FIG. 3



(A)



(B)

FIG. 4

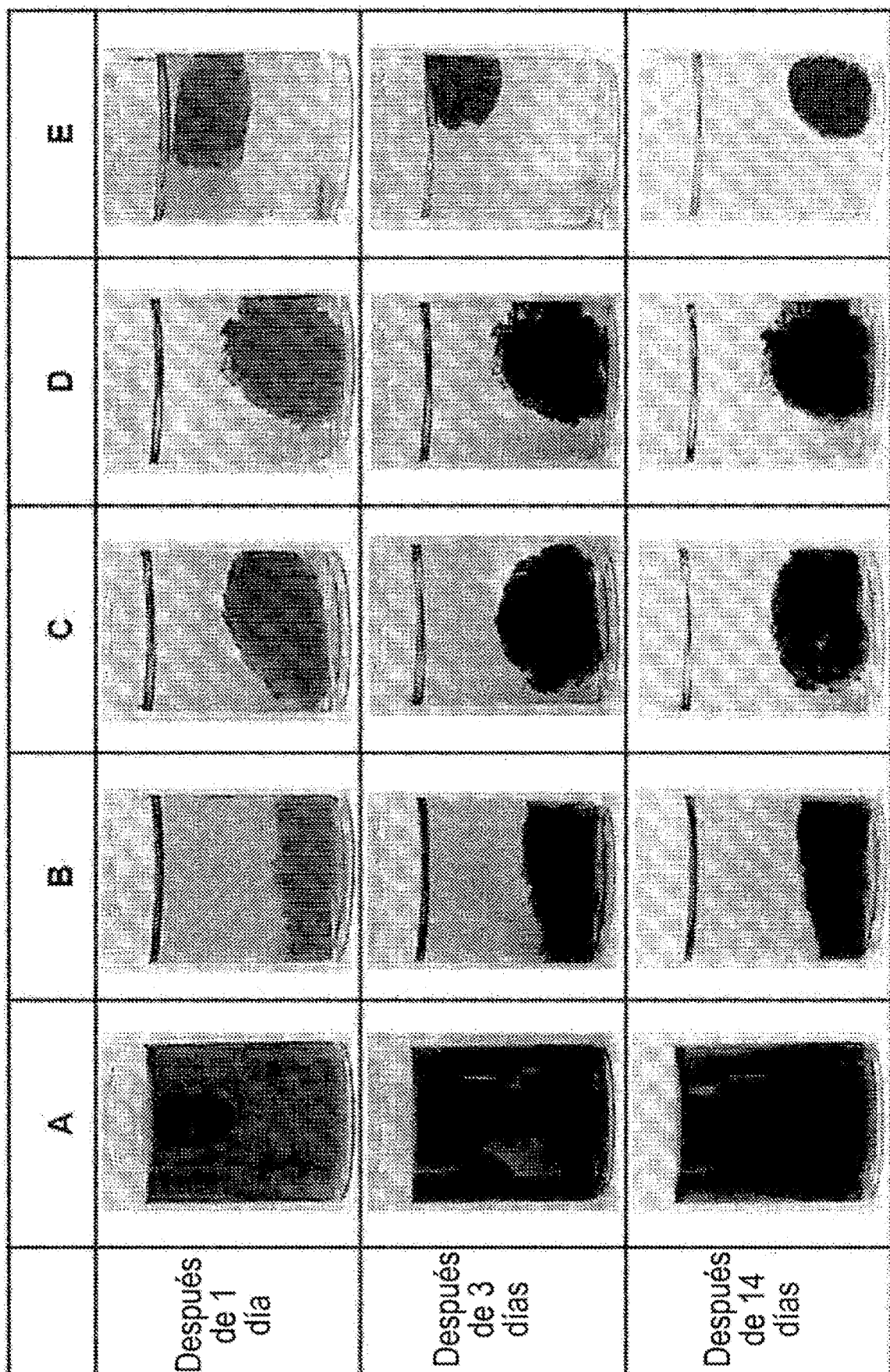


FIG. 5

