

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 007 564**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2018** **PCT/KR2018/011987**
87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2019** **WO19078544**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2018** **E 18869253 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025** **EP 3660956**

54 Título: **Electrodo negativo para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

16.10.2017 KR 20170134055

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

SONG, JUN HYUK;
CHAE, OH BYONG;
KIM, EUN KYUNG y
WOO, SANG WOOK

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 007 564 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 negativo para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 **Campo técnico****Campo técnico**

10 La presente invención se refiere a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, a una batería secundaria de litio que comprende el mismo y, más particularmente, a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que no tiene deformación de una superficie del electrodo negativo durante la prelitación porque se forma una capa de material activo de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo que presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula, y a una batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo.

15 **Antecedentes de la técnica**

A medida que aumenta el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, está aumentando rápidamente la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía. Entre tales baterías secundarias, las baterías secundarias de litio, que presentan una densidad de energía y un potencial de funcionamiento altos y tienen una duración de la vida útil por ciclo larga y una baja tasa de autodescarga, se comercializan y usan ampliamente.

25 Recientemente, como existe un interés creciente en cuestiones medioambientales, se han llevado a cabo investigaciones sobre vehículos eléctricos (VE) y vehículos híbridos eléctricos (VHE) que pueden sustituir a vehículos alimentados por combustibles fósiles, que son las principales causas de contaminación del aire, tales como vehículos de gasolina y vehículos diésel. Aunque se usa principalmente una batería secundaria de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) como fuente de alimentación para los VE y VHE, están llevándose a cabo activamente investigaciones sobre el uso de una batería secundaria de litio que tenga una alta densidad de energía, una alta tensión de descarga, y estabilidad de salida, y se comercializan algunas de las baterías secundarias de litio.

30 Como material activo de electrodo negativo que constituye un electrodo negativo de una batería secundaria de litio, se usa litio metálico, un material a base de carbono tal como grafito o carbón activado, o un material tal como óxido de silicio (SiO_x). Recientemente, el material a base de carbono se usa principalmente como material activo de electrodo negativo. Sin embargo, en el caso del material a base de carbono, la capacidad teórica es simplemente de aproximadamente 400 mAh/g, de modo que existe la desventaja de que la capacidad es pequeña.

35 Por tanto, para aumentar la densidad de energía, se han realizado intentos de usar silicio (Si) o un metal de litio que tiene una alta capacidad teórica (4.200 mAh/g), pero hay una situación en la que hay dificultades tales como una alta capacidad irreversible, una alta tasa de expansión de volumen, formación de dendritas. Por consiguiente, se usa un material activo que tiene una alta tasa de expansión de volumen, pero una alta capacidad, al mezclarlos con un material activo a base de carbono.

40 Puesto que el material activo que tiene una alta capacidad tiene una alta capacidad irreversible, se requiere mejorar la irreversibilidad inicial. Uno de los métodos es realizar prelitación antes de fabricar una batería secundaria de litio para permitir que el material activo experimente una reacción secundaria que se produce durante una primera carga por adelantado. Tal como se ha descrito anteriormente, cuando se realiza la prelitación, un primer ciclo avanza en un estado en el que la irreversibilidad se reduce tanto como cuando se realiza la carga o descarga en una batería secundaria fabricada realmente de modo que existe la ventaja de que puede reducirse la irreversibilidad inicial.

45 Los ejemplos de métodos de prelitación pueden comprender un método en el que se deposita litio sobre una superficie de un electrodo negativo y luego se ensambla una batería y se inyecta un electrolito en la batería, realizando de ese modo la litiación durante un procedimiento de humectación, y un método en el que se humedece un electrodo negativo sumergiéndolo en un electrolito y luego se pone en contacto directo el litio con el electrodo negativo. Sin embargo, en el caso de un electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo mixto obtenido mezclando un material activo a base de carbono con un material activo que tiene una alta tasa de expansión de volumen y una alta capacidad como material activo de electrodo negativo, se incluyen materiales que tienen tasas de expansión de volumen diferentes debido a la capacidad y el hinchamiento de modo que, durante la prelitación, puede producirse flexión y deformación en una superficie del electrodo negativo debido a las tasas de expansión de volumen diferentes, afectando de ese modo de manera adversa a un procedimiento de ensamblaje de batería y al rendimiento de celda. El documento EP 3 136 477 A1 describe un material activo de electrodo negativo para una batería recargable con electrolito no acuoso, que incluye un material compuesto de óxido de silicio, conteniendo el material compuesto de óxido de silicio silicón, un óxido de silicio representado por la fórmula general SiO_x ($0 < x < 2$), y un óxido que incluye silicón y M (M es un elemento cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, y Al), un método para preparar el mismo, y una batería recargable con electrolito no acuoso que incluye el mismo.

El documento US 2007/092797 A1 describe una batería que usa un ánodo que tiene una capa de material activo de ánodo que contiene Si como elemento proporcionada sobre el colector de corriente de ánodo. La capa de material activo de ánodo incluye una primera capa de material activo de ánodo que tiene una primera partícula formada al crecer sobre el colector de corriente de ánodo mediante un método de deposición en fase de vapor y una segunda capa de material activo de ánodo que tiene una segunda partícula con un diámetro de partícula promedio que oscila entre 0,2 μm y 20 μm que se deposita sobre la primera capa de material activo de ánodo recubriendo la primera capa de material activo de ánodo con las segundas partículas.

Divulgación de la invención

Problema técnico

La presente invención se refiere a proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, en el que no se produzca deformación en una superficie de la superficie de electrodo negativo durante la prelitiación.

La presente invención también se refiere a proporcionar una batería secundaria de litio que comprenda el electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en la reivindicación 1.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo para una batería secundaria de litio definido en la reivindicación 1.

Efectos ventajosos

Un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la presente invención tiene una capa de material activo de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo que presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula formada en una superficie del electrodo negativo de modo que no se produce flexión o deformación en la superficie del electrodo negativo durante la prelitiación y, por tanto, la batería secundaria de litio puede presentar un rendimiento mejorado.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una fotografía que captura el estado superficial de un electrodo negativo fabricado en el ejemplo 4 después de realizarse prelitiación en el electrodo negativo.

La figura 2 es una fotografía que captura el estado superficial de un electrodo negativo fabricado en el ejemplo comparativo 5 after después de realizarse prelitiación en el electrodo negativo.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

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

Los términos o las expresiones usados en el presente documento y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados habituales o de diccionario y deben interpretarse según el significado y concepto consistentes con el espíritu técnico de la presente invención según el principio de que los inventores pueden definir de manera adecuada el concepto de los términos para describir su invención de la mejor manera.

Un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención comprende un colector de corriente de electrodo negativo, una primera capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo, y una segunda capa de material activo de electrodo negativo formada sobre la primera capa de material activo de electrodo negativo. La primera capa de material activo de electrodo negativo comprende dos o más clases de materiales activos de electrodo negativo, y la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que tiene un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 0,1 μm a 10 μm y que presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula. Los detalles adicionales del electrodo son tal como se definen en la reivindicación 1.

La primera capa de material activo de electrodo negativo comprende dos o más clases de materiales activos de electrodo negativo, y comprende un material activo de electrodo negativo a base de carbono y una mezcla de uno o más seleccionados del grupo que consiste en Si, partículas de óxido de silicio (SiO_x) ($0 < x \leq 2$), y una aleación de Si-metal como material activo de electrodo negativo. Específicamente, al menos una de las dos o más clases de materiales activos de electrodo negativo puede ser un material activo de electrodo negativo que tiene una alta

capacidad teórica. La primera capa de material activo de electrodo negativo puede comprender un material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad para permitir que el electrodo negativo presente una alta característica de capacidad. Además, la primera capa de material activo de electrodo negativo puede comprender un material activo de electrodo negativo que tiene una pequeña variación de volumen durante la carga o descarga y que tiene una alta conductividad eléctrica. Cuando la primera capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad y un material activo de electrodo negativo que tiene una pequeña variación de volumen durante la carga o descarga, el material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad aumenta la capacidad del electrodo negativo, mientras que el material activo de electrodo negativo que tiene una pequeña variación de volumen durante la carga o descarga puede impedir que el hinchamiento de la primera capa de material activo de electrodo negativo sea mayor que un nivel predeterminado de modo que puede mantenerse la estructura del electrodo negativo.

Cuando la primera capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad y un material activo de electrodo negativo que tiene un pequeño hinchamiento, la razón en peso del material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad con respecto al material activo de electrodo negativo que tiene un pequeño hinchamiento puede estar en el intervalo de 5:95 a 40:60, específicamente en el intervalo de 10:90 a 35:65, y más específicamente en el intervalo de 10:90 a 30:70. Cuando el material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad y el material activo de electrodo negativo que tiene un pequeño hinchamiento se mezclan en el intervalo de razón en peso descrito anteriormente, el electrodo negativo puede presentar una excelente característica de capacidad, así como una excelente característica de vida útil. Puesto que la capacidad del material activo de electrodo negativo y la característica de hinchamiento del material activo de electrodo negativo generalmente tienen una relación proporcional, cuando el material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad ocupa una cantidad excesivamente grande en una fracción total de material activo de electrodo negativo, se provoca la degradación de la característica de vida útil de modo que la estructura de electrodo puede mantenerse de manera apropiada limitando la cantidad del material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad a un intervalo para complementar la densidad de energía.

En el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención, la segunda capa de material activo de electrodo negativo ubicada en una parte de superficie del electrodo negativo tiene un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de $0,1\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$ y comprende un material activo de electrodo negativo que presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula. La segunda capa de material activo de electrodo negativo puede recibir sin problemas iones de litio procedentes de un metal de litio que se pone en contacto con la segunda capa de material activo de electrodo negativo durante la prelitiación, permitiendo de ese modo que los iones de litio difundan de manera uniforme hacia la capa de material activo de electrodo negativo.

Similar a un concepto de cortocircuito del electrodo negativo durante la prelitiación, un metal de litio se pone en contacto directo con el material activo de electrodo negativo sin ningún separador de modo que el metal de litio reacciona con el electrodo negativo con una tasa C muy alta. Cuando un material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad y un material activo de electrodo negativo que tiene una pequeña capacidad se mezclan en la capa de material activo de electrodo negativo del electrodo negativo, y el metal de litio se pone en contacto con el electrodo negativo para reaccionar con el mismo con una tasa C muy alta, se produce una diferencia en la expansión volumétrica entre el material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad y el material activo de electrodo negativo que tiene una pequeña capacidad. Por consiguiente, en el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención, la segunda capa de material activo de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo que tiene un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de $0,1\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$ y que presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula se forma sobre la primera capa de material activo de electrodo negativo que comprende dos o más clases de materiales activos de electrodo negativo de modo que la segunda capa de material activo de electrodo negativo puede recibir de manera uniforme iones de litio para resolver un problema de no uniformidad debido a una diferencia en la expansión volumétrica entre dos o más clases de materiales activos de electrodo negativo incluidos en la primera capa de material activo de electrodo negativo, y los iones de litio pueden difundir de manera uniforme hacia la totalidad de la capa de material activo de electrodo negativo del electrodo negativo.

La segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que tiene un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de $0,1\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$. Específicamente, el diámetro de partícula promedio D_{50} del material activo de electrodo negativo puede estar en el intervalo de $1\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$, y más específicamente en el intervalo de $5\ \mu\text{m}$ a $8\ \mu\text{m}$. Cuando la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende el material activo de electrodo negativo que tiene el diámetro de partícula promedio D_{50} descrito anteriormente, el segundo material activo de electrodo negativo puede formarse con un grosor más uniforme.

Además, la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula para permitir que los iones de litio se transfieran de manera uniforme desde el metal de litio y minimizar la deformación estructural de la superficie de la segunda capa de material activo de electrodo negativo debido a una variación en el volumen del material activo de electrodo negativo. Específicamente, en el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente

invención, a diferencia de un material activo de electrodo negativo general que tiene una distribución gaussiana de tamaño de partícula, la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que tiene una distribución unimodal de tamaño de partícula que satisface $D_{\min.}/D_{\max.} \geq 0,5$, y específicamente $D_{\min.}/D_{\max.} \geq 0,45$. Además, el material activo de electrodo negativo incluido en la segunda capa de material activo de electrodo negativo puede satisfacer una condición de $D_{\max.}-D_{\min.} < 10 \mu\text{m}$, y específicamente $D_{\max.}-D_{\min.} < 8 \mu\text{m}$.

La segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula para recibir los iones de litio antes de las dos o más clases de materiales activos de electrodo negativo incluidos en la primera capa de material activo de electrodo negativo, liberando principalmente de ese modo una capacidad irreversible y recibiendo una capacidad de carga de una alta tasa C. Luego, la segunda capa de material activo de electrodo negativo transfiere los iones de litio a la primera capa de material activo de electrodo negativo con una baja tasa de difusión de modo que la primera capa de material activo de electrodo negativo y la segunda capa de material activo de electrodo negativo pueden mantener de manera más apropiada las estructuras de las mismas.

La segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo a base de carbono como material activo de electrodo negativo. Cuando la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende sólo una clase de material activo de electrodo negativo, la expansión volumétrica del material activo de electrodo negativo incluido en la capa de material activo de electrodo negativo es totalmente uniforme de modo que la segunda capa de material activo de electrodo negativo puede transferir de manera uniforme los iones de litio a la primera capa de material activo de electrodo negativo mientras que mantiene la estructura de la segunda capa de material activo de electrodo negativo, minimizando de ese modo la deformación de un electrodo.

La segunda capa de material activo de electrodo negativo tiene un grosor en el intervalo del 5 % al 50 %, y puede tener específicamente un grosor en el intervalo del 10 % al 20 %, y más específicamente en el intervalo del 10 % al 15 % con respecto al grosor de la primera capa de material activo de electrodo negativo. Puesto que el grosor de la segunda capa de material activo de electrodo negativo satisface el intervalo descrito anteriormente, la segunda capa de material activo de electrodo negativo puede recibir iones de litio durante la prelitación para difundir de manera uniforme los iones de litio mientras que minimiza la deformación estructural de la superficie del electrodo negativo. La segunda capa de material activo de electrodo negativo puede recibir una cantidad apropiada de los iones de litio capaz de complementar la capacidad irreversible del material activo de electrodo negativo, y específicamente la capacidad irreversible del material activo de electrodo negativo incluido en la primera capa de material activo de electrodo negativo. Además, la segunda capa de material activo de electrodo negativo puede comprender un material activo de electrodo negativo que tiene un hinchamiento que es más pequeño que el de la primera capa de material activo de electrodo negativo. El material activo de electrodo negativo que tiene un pequeño hinchamiento puede tener una capacidad relativamente pequeña y, por tanto, cuando el grosor de la segunda capa de material activo de electrodo negativo es mayor que el intervalo descrito anteriormente, puede reducirse la capacidad global del electrodo de modo que es más preferible que el grosor de la segunda capa de material activo de electrodo negativo satisfaga el intervalo descrito anteriormente.

En el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención, la primera capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo a base de carbono junto con un material activo de electrodo negativo que presenta una alta capacidad, como material activo de electrodo negativo. Específicamente, la primera capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo a base de carbono y una mezcla de uno o más seleccionados del grupo que consiste en Si, partículas de óxido de silicio (SiO_x) ($0 < x \leq 2$), una aleación de Si-metal, y un material compuesto de Si-carbono, como material activo de electrodo negativo.

La segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo a base de carbono como material activo de electrodo negativo.

Por ejemplo, el material activo de electrodo negativo a base de carbono puede comprender grafito natural, grafito Kish, carbono pirolítico, una fibra de carbono a base de brea de mesofase, una micropérla de mesocarbono, brea de mesofase, carbono blando, carbono duro, carbono no grafitizable, carbono grafitizable, y carbón cocido a alta temperatura tal como coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo.

En el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención, una pluralidad de capas de material activo de electrodo negativo se forman sobre una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, una segunda capa de material activo de electrodo negativo ubicada en una capa superficial tiene un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de $1 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$, y un material activo de electrodo negativo presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula de modo que la segunda capa de material activo de electrodo negativo puede ayudar a mantener la estructura global del electrodo. Durante la carga o descarga y, particularmente, durante la prelitación, la estructura del electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención se mantiene de manera apropiada de modo que, en todos los casos de prelitación a

través de un método de sumergir el electrodo negativo en un electrolito después de depositarse litio en el electrodo negativo y un método de poner el electrodo negativo en contacto directo con litio después de sumergir el electrodo negativo en un electrolito, se mantiene de manera apropiada la estructura del electrodo negativo. Además, puesto que la segunda capa de material activo de electrodo negativo que experimenta una pequeña deformación durante la prelitación se pone en contacto con el litio, el litio se pone en contacto de manera estable con la segunda capa de material activo de electrodo negativo, y la segunda capa de material activo de electrodo negativo recibe iones de litio debido a la difusión de los iones de litio hacia la capa de material activo de electrodo negativo del electrodo negativo de modo que puede presentarse una eficiencia de prelitación más excelente.

En un ejemplo de la presente invención, el electrodo negativo para una batería secundaria de litio puede comprender una capa de metal de litio para la prelitación. Es decir, el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención puede comprender además una capa de metal de litio formada sobre la segunda capa de material activo de electrodo negativo.

Por ejemplo, la capa de metal de litio puede depositarse y formarse mediante deposición física en fase vapor (PVD) o deposición química en fase vapor (CVD), que comprende pulverización catódica, haz de electrones (E), evaporación, o evaporación térmica.

Cuando un conjunto de electrodos se fabrica usando el electrodo negativo para una batería secundaria de litio y luego se inyecta un electrolito en el conjunto de electrodos, la capa de metal de litio suministra iones de litio a la segunda capa de material activo de electrodo negativo debido a la difusión de modo que la cantidad de iones de litio capaz de compensar la capacidad irreversible del electrodo negativo puede incluirse en las capas de material activo de electrodo negativo del electrodo negativo.

Tal como se describió anteriormente, el electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la presente invención puede presentar una excelente eficiencia de prelitación y puede usarse en una batería secundaria de litio en la que se realiza prelitación. Por consiguiente, el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según un ejemplo de la presente invención puede comprender iones de litio difundidos debido a la prelitación.

Después de realizarse prelitación, cuando un área del electrodo negativo para una batería secundaria de litio según el ejemplo de la presente invención se divide en tres o más regiones, y específicamente cinco o más regiones, y luego se mide la capacidad de descarga de cada una de las regiones divididas, la desviación máxima en la capacidad de descarga entre las regiones divididas puede estar en el intervalo del 0,1 % al 15 %, específicamente del 0,1 % al 10 %, y más específicamente del 0,1 % al 5 %. Después de realizarse prelitación, cuando el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según el ejemplo de la presente invención se troquea para dar un área en el intervalo de 0,7 cm² a 12 cm² en cinco o más posiciones arbitrarias, y luego se mide la capacidad de descarga de cada una de las áreas troqueladas, la desviación máxima en la capacidad de descarga entre las regiones divididas puede estar en el intervalo del 0,1 % al 15 %, específicamente del 0,1 % al 10 %, y más específicamente del 0,1 % al 5 %. En el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según el ejemplo de la presente invención, la segunda capa de material activo de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo, que tiene un diámetro de partícula promedio D₅₀ en el intervalo de 0,1 μm a 10 μm y presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula, se forma sobre la primera capa de material activo de electrodo negativo que comprende dos o más clases de materiales activos de electrodo negativo. Por consiguiente, la segunda capa de material activo de electrodo negativo recibe de manera uniforme iones de litio procedentes del metal de litio durante la prelitación para transferir los iones de litio a la primera capa de material activo de electrodo negativo con una baja tasa de difusión de modo que la primera capa de material activo de electrodo negativo y la segunda capa de material activo de electrodo negativo pueden mantener de manera más apropiada las estructuras de las mismas, y la prelitación puede realizarse de manera uniforme en todo el electrodo negativo.

El electrodo negativo puede fabricarse mediante un método convencional conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo negativo puede fabricarse de modo que un material activo de electrodo negativo y aditivos, tales como un aglutinante, un material conductor, y similares, que se incluyen en la primera capa de electrodo negativo y la segunda capa de electrodo negativo, se mezclan y se agitan para preparar suspensiones de electrodo negativo respectivas, la suspensión de electrodo negativo de una primera capa de electrodo negativo se aplica sobre un colector de corriente y se seca, y luego la suspensión de electrodo negativo de una segunda capa de electrodo negativo se aplica sobre la primera capa de electrodo negativo y se seca y se prensa.

Los ejemplos de un disolvente para formar el electrodo negativo pueden comprender disolventes orgánicos tales como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona, y dimetilacetamida, o agua. Estos disolventes pueden usarse solos o en una mezcla de dos o más de los mismos. La cantidad de uso del disolvente es suficiente para ser capaz de disolver y dispersar el material activo de electrodo negativo, el aglutinante, y el material conductor teniendo en cuenta los grosores de aplicación de las suspensiones y el rendimiento de producción.

El aglutinante puede usarse para unir partículas del material activo de electrodo negativo y mantener el cuerpo formado, y el aglutinante no está particularmente limitado siempre que sea un aglutinante convencional usado en la preparación de una suspensión para un material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el aglutinante puede

comprender poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, hidroxipropilencelulosa, diacetilencelulosa, poli(cloruro de vinilo), polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), polietileno, polipropileno, o similares, que son aglutinantes no acuosos. Además, el aglutinante puede comprender uno seleccionado del grupo que consiste en caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de estireno-butadieno, y caucho acrílico, que son aglutinantes acuosos, o una mezcla de dos o más de los mismos. En comparación con el aglutinante no acuoso, el aglutinante acuoso es económico, ecológico, inocuo para la salud de los trabajadores y tiene un excelente efecto de unión y, por tanto, el aglutinante acuoso puede aumentar la proporción de un material activo en el mismo volumen para lograr una alta capacidad. Preferiblemente, puede usarse caucho de estireno-butadieno como aglutinante acuoso.

El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, y específicamente en el intervalo del 0,1 % en peso al 10 % en peso con respecto al peso total de la suspensión para el material activo de electrodo negativo. Cuando el contenido del aglutinante es de menos del 0,1 % en peso, el efecto según el uso del aglutinante es insignificante y, por tanto, no es preferible, mientras que cuando el contenido del aglutinante supera el 10 % en peso, puede existir la preocupación de que la capacidad por volumen se reduzca debido a una reducción relativa del material activo de electrodo negativo según un aumento en el contenido del aglutinante y, por tanto, no es preferible.

El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar ningún cambio químico en una batería. Los ejemplos del material conductor pueden comprender grafito tal como grafito natural, grafito artificial, o similares, negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, o similares, una fibra conductora tal como una fibra de carbono, una fibra de metal, o similares, un polvo de metal tal como un polvo de fluoruro de carbono, un polvo de aluminio, un polvo de níquel, o similares, una fibra corta monocristalina conductora tal como una fibra corta monocristalina de óxido de zinc, una fibra corta monocristalina de titanato de potasio, o similares, un óxido de metal conductor tal como un óxido de titanio o similar, y un material conductor tal como un derivado de polifenileno o similar. El material conductor puede usarse en una cantidad del 1 % en peso al 9 % en peso con respecto al peso total de la suspensión para el material activo de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo usado para el electrodo negativo según una realización de la presente invención puede tener un grosor en el intervalo de 3 μm a 500 μm . Puede usarse cualquier material como material del colector de corriente de electrodo negativo sin limitación siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que tenga una superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata, o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, pueden formarse irregularidades finas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo negativo para aumentar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo negativo, y el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un material poroso, una espuma, y un material textil no tejido.

La presente invención también proporciona una batería secundaria de litio que comprende un electrodo negativo y un electrodo positivo para la batería secundaria de litio, y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo.

El electrodo positivo puede fabricarse mediante un método convencional conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede fabricarse mezclando y agitando un disolvente y, según sea necesario, un aglutinante, un material conductor, y un dispersante con un material activo de electrodo positivo para preparar una suspensión y luego aplicando (recubriendo) la suspensión sobre un colector de corriente fabricado de un material metálico y luego secando y prensando.

El colector de corriente fabricado de un material metálico es un metal que tiene alta conductividad y al que puede adherirse fácilmente la suspensión del material activo de electrodo positivo. Puede usarse cualquier material sin limitación como material del colector de corriente siempre que el material tenga alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería en un intervalo de tensión de la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, aluminio o acero inoxidable que tiene una superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata, o similares, o similares. Además, pueden formarse irregularidades finas sobre la superficie del colector para aumentar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de corriente puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un material poroso, una espuma, y un material textil no tejido y puede tener un grosor en el intervalo de 3 μm a 500 μm .

Por ejemplo, el material activo de electrodo positivo puede ser un compuesto estratificado tal como óxido de litio-cobalto [Li_xCoO_2 ($0,5 < x < 1,3$)] o un óxido de litio-níquel [Li_xNiO_2 ($0,5 < x < 1,3$)], o un compuesto sustituido con un metal de transición adicional; un óxido de litio-manganeso representado por una fórmula [$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en el presente documento, x está en el intervalo de 0 a 0,33)], LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , o una fórmula [Li_xMnO_2 ($0,5 < x < 1,3$)]; un óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); un óxido de vanadio tal como LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , o $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; un óxido de litio-níquel de tipo sitio de Ni representado por una fórmula [$\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en el presente documento, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}, \text{Ga}$, y x está en el intervalo de 0,01 a 0,3)]; un óxido compuesto de litio-manganeso representado por una fórmula [$\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en el presente documento, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$, o Ta , y x está en el intervalo de 0,01 a 0,1)] o una

fórmula $[\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8]$ (en el presente documento, M = Fe, Co, Ni, Cu, o Zn); LiMn_2O_4 en el que una parte de Li en la fórmula se sustituye por un ion de metal alcalinotérreo; un compuesto de disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, y similares.

Los ejemplos de un disolvente para formar el electrodo positivo pueden comprender disolventes orgánicos tales como NMP, DMF, acetona, y dimetilacetamida, o agua. Estos disolventes pueden usarse solos o en una mezcla de dos o más de los mismos. La cantidad de uso del disolvente es suficiente para ser capaz de disolver y dispersar el material activo de electrodo positivo, el aglutinante, y el material conductor teniendo en cuenta los grosores de aplicación de las suspensiones y el rendimiento de producción.

Pueden usarse diversas clases de polímeros aglutinantes como aglutinante, tales como un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, poli(ácido acrílico), un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, poli(ácido acrílico), un polímero en el que el hidrógeno del mismo se sustituye por Li, Na, o Ca, y diversos copolímeros.

El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar ningún cambio químico en una batería. Los ejemplos del material conductor pueden comprender grafito tal como grafito natural, grafito artificial, o similares; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, o similares; una fibra conductora tal como una fibra de carbono, una fibra de metal, o similares; un tubo conductor tal como un nanotubo de carbono o similar; un polvo de metal tal como un polvo de fluoruro de carbono, un polvo de aluminio, un polvo de níquel, o similares; una fibra corta monocristalina conductora tal como una fibra corta monocristalina de óxido de zinc, una fibra corta monocristalina de titanato de potasio, o similares; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio o similar; y un material conductor tal como un derivado de polifenileno o similar. El material conductor puede usarse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso con respecto al peso total de la suspensión de electrodo positivo.

Puede usarse un dispersante acuoso o un dispersante orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona como dispersante.

Además, una película polimérica porosa general usada convencionalmente como separador, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada con un polímero a base de poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno, o un copolímero de etileno-metacrilato, puede usarse sola como separador o puede apilarse para usarse como separador. Alternativamente, un material textil no tejido poroso convencional, por ejemplo, un material textil no tejido fabricado de fibras de vidrio que tienen un alto punto de fusión o fibra de poli(tereftalato de etileno), puede usarse como separador, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Puede usarse una sal de litio que puede incluirse como electrolito usado en la presente invención sin limitación siempre que se use convencionalmente como electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, un anión de la sal de litio puede comprender uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- , y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

En el electrolito usado en la presente invención, puede usarse un disolvente orgánico incluido en la disolución de electrolito sin limitación siempre que se use convencionalmente en un electrolito para una batería secundaria. El disolvente orgánico puede comprender uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo, carbonato de dipropilo, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, carbonato de vinileno, sulfolano, gamma-butilolactona, sulfito de propileno, y tetrahidrofurano, o una mezcla de dos o más de los mismos. Específicamente, pueden usarse preferiblemente EC y PC, que son carbonatos cíclicos entre los disolventes orgánicos a base de carbono, porque EC y PC son disolventes orgánicos de alta viscosidad y pueden tener altas constantes dieléctricas para disociar fácilmente la sal de litio en el electrolito. Cuando se usan DMC y DEC, que son carbonatos lineales que tienen baja viscosidad y bajas constantes dieléctricas, mezclándolos con los carbonatos cíclicos en una razón apropiada, puede obtenerse un electrolito que tiene alta conductividad eléctrica de modo que pueden usarse más preferiblemente DMC y DEC. En particular, la batería secundaria de litio que comprende el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la presente invención tiene una excelente propiedad de resistencia frente al carbonato de propileno comprendiendo el grafito que tiene una superficie sobre la que se forma la capa de carbonato de álcali de modo que la batería secundaria de litio puede comprender preferiblemente el carbonato de propileno descrito anteriormente para presentar un excelente rendimiento a baja temperatura.

Alternativamente, el electrolito almacenado según la presente invención puede comprender además un aditivo tal como un inhibidor de sobrecarga o similar incluido en un electrolito convencional.

El exterior de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitado, y el exterior de la misma puede tener una forma cilíndrica que usa una lata, una forma cuadrada, una forma de bolsa, una forma de botón, o similares.

5 La batería secundaria de litio según la presente invención puede usarse no sólo en una celda de batería usada como fuente de alimentación de un dispositivo de tamaño pequeño, sino también como celda unitaria en un módulo de batería de tamaño mediano o grande que comprende una pluralidad de celdas de batería.

10 Los ejemplos preferibles de dispositivos de tamaño mediano o grande comprenden vehículos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos enchufables, y sistemas de almacenamiento de energía eléctrica, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Modo de llevar a cabo la invención

15 Ejemplos

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención con referencia a los ejemplos y los ejemplos experimentales, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos y ejemplos experimentales. Los ejemplos de la presente invención pueden modificarse de diversas formas, y el alcance de la presente invención no debe interpretarse como limitado a los ejemplos descritos con detalle a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan para describir más completamente la presente invención a los expertos en la técnica.

25 Ejemplo 1

<Fabricación de electrodo negativo>

Se añadieron el 94 % en peso de un material activo de electrodo negativo de óxido de silicio y grafito natural, teniendo cada uno un diámetro de partícula promedio D_{50} de aproximadamente 5 μm , en una razón en peso de 30:70, el 1 % en peso de negro de carbono (un material conductor), el 3 % en peso de SBR (un aglutinante), y el 2 % en peso de CMC (un espesante) a agua para preparar una suspensión para un primer electrodo negativo.

Se añadieron el 94 % en peso de grafito artificial que tenía un diámetro de partícula promedio D_{50} de 5 μm , un $D_{\text{min.}}$ de 3,5 μm , un $D_{\text{máx.}}$ de 6,5 μm , y una distribución unimodal de diámetro de partícula, el 1 % en peso de negro de carbono (un material conductor), el 3 % en peso de SBR (un aglutinante), y el 2 % en peso de CMC (un espesante) a agua para preparar una suspensión para un segundo electrodo negativo.

Se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la suspensión preparada para el primer electrodo negativo con un grosor de 100 μm y se secó para formar una primera capa de material activo de electrodo negativo. Después de formarse la primera capa de material activo de electrodo negativo sobre el colector de corriente de cobre, se recubrió la primera capa de material activo de electrodo negativo con la suspensión preparada para el segundo electrodo negativo con un grosor de 10 μm y se secó para formar una segunda capa de material activo de electrodo negativo. Se laminaron la primera capa de material activo de electrodo negativo y la segunda capa de material activo de electrodo negativo para preparar un electrodo negativo.

45 Ejemplo 2

Se fabricó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se aplicó la segunda capa de material activo de electrodo negativo con un grosor de 5 μm .

50 Ejemplo 3

Se fabricó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se aplicó la segunda capa de material activo de electrodo negativo con un grosor de 50 μm .

55 Ejemplos 4 a 6

<Fabricación de electrodo negativo que tiene una capa de metal de litio depositada>

60 Se formó una capa de metal de litio sobre la segunda capa de material activo de electrodo negativo de cada uno de los electrodos negativos fabricados en los ejemplos 1 a 3 a través de PVD. Se colocó un metal de litio que era una materia prima para deposición en un evaporador térmico y se formó una capa de metal de litio que comprendía el metal de litio sobre la segunda capa de material activo de electrodo negativo con un grosor de 5 μm a través de evaporación térmica.

Ejemplo comparativo 1

<Fabricación de electrodo negativo>

- 5 Se añadieron el 94 % en peso de un material activo de electrodo negativo mezclado con óxido de silicio y grafito natural, teniendo cada uno un diámetro de partícula promedio D_{50} de aproximadamente 5 μm , en una razón en peso de 30:70, el 1 % en peso de negro de carbono (un material conductor), el 3 % en peso de SBR (un aglutinante), y el 2 % en peso de CMC (un espesante) a agua para preparar una suspensión para un electrodo negativo.
- 10 Se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la suspensión preparada para el electrodo negativo con un grosor de 110 μm y se secó para formar una capa de material activo de electrodo negativo. Se laminó la capa de material activo de electrodo negativo para preparar un electrodo negativo.

Ejemplo comparativo 2

- 15 <Fabricación de electrodo negativo>

Se añadieron el 94 % en peso de un material activo de electrodo negativo de óxido de silicio y grafito natural, teniendo cada uno un diámetro de partícula promedio D_{50} de aproximadamente 5 μm , en una razón en peso de 30:70, el 1 % en peso de negro de carbono (un material conductor), el 3 % en peso de SBR (un aglutinante), y el 2 % en peso de CMC (un espesante) a agua para preparar una suspensión para un primer electrodo negativo.

Se añadieron el 94 % en peso de grafito artificial que tenía un diámetro de partícula promedio D_{50} de 5 μm , un $D_{\text{min.}}$ de 1 μm , un $D_{\text{máx.}}$ de 60 μm , y una distribución gaussiana de diámetro de partícula, el 1 % en peso de negro de carbono (un material conductor), el 3 % en peso de SBR (un aglutinante), y el 2 % en peso de CMC (un espesante) a agua para preparar una suspensión para un segundo electrodo negativo.

Se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la suspensión preparada para el primer electrodo negativo con un grosor de 100 μm y se secó para formar una primera capa de material activo de electrodo negativo. Después de formarse la primera capa de material activo de electrodo negativo sobre el colector de corriente de cobre, se recubrió la primera capa de material activo de electrodo negativo con la suspensión preparada para el segundo electrodo negativo con un grosor de 10 μm y se secó para formar una segunda capa de material activo de electrodo negativo. Se laminaron la primera capa de material activo de electrodo negativo y la segunda capa de material activo de electrodo negativo para preparar un electrodo negativo.

Ejemplo comparativo 3

Se añadieron el 94 % en peso de un material activo de electrodo negativo que comprendía óxido de silicio con un diámetro de partícula promedio D_{50} de aproximadamente 5 μm , el 1 % en peso de negro de carbono (un material conductor), el 3 % en peso de SBR (un aglutinante), y el 2 % en peso de CMC (un espesante) a agua para preparar una suspensión para un primer electrodo negativo.

Se añadieron el 94 % en peso de grafito artificial que tenía un diámetro de partícula promedio D_{50} de 5 μm , un $D_{\text{min.}}$ de 1 μm , un $D_{\text{máx.}}$ de 60 μm , y una distribución gaussiana de diámetro de partícula, el 1 % en peso de negro de carbono (un material conductor), el 3 % en peso de SBR (un aglutinante), y el 2 % en peso de CMC (un espesante) a agua para preparar una suspensión para un segundo electrodo negativo.

Se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la suspensión preparada para el primer electrodo negativo con un grosor de 100 μm y se secó para formar una primera capa de material activo de electrodo negativo. Después de formarse la primera capa de material activo de electrodo negativo sobre el colector de corriente de cobre, se recubrió la primera capa de material activo de electrodo negativo con la suspensión preparada para el segundo electrodo negativo con un grosor de 10 μm y se secó para formar una segunda capa de material activo de electrodo negativo. Se laminaron la primera capa de material activo de electrodo negativo y la segunda capa de material activo de electrodo negativo para preparar un electrodo negativo.

Ejemplo comparativo 4

Se añadieron el 94 % en peso de un material activo de electrodo negativo mezclado con óxido de silicio y grafito natural, teniendo cada uno un diámetro de partícula promedio D_{50} de aproximadamente 5 μm , en una razón en peso de 30:70, el 1 % en peso de negro de carbono (un material conductor), el 3 % en peso de SBR (un aglutinante), y el 2 % en peso de CMC (un espesante) a agua para preparar una suspensión para un primer electrodo negativo.

Se añadieron el 94 % en peso de un material activo de electrodo negativo mixto con óxido de silicio que tenía un diámetro de partícula promedio D_{50} de aproximadamente 5 μm y grafito artificial que tenía un $D_{\text{min.}}$ de 1 μm , un $D_{\text{máx.}}$ de 60 μm , y una distribución gaussiana de diámetro de partícula en una razón en peso de 30:70, el 1 % en peso de

negro de carbono (un material conductor), el 3 % en peso de SBR (un aglutinante), y el 2 % en peso de CMC (un espesante) a agua para preparar una suspensión para un segundo electrodo negativo.

Se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la suspensión preparada para el primer electrodo negativo con un grosor de 100 μm y se secó para formar una primera capa de material activo de electrodo negativo. Después de formarse la primera capa de material activo de electrodo negativo sobre el colector de corriente de cobre, se recubrió la primera capa de material activo de electrodo negativo con la suspensión preparada para el segundo electrodo negativo con un grosor de 10 μm y se secó para formar una segunda capa de material activo de electrodo negativo. Se laminaron la primera capa de material activo de electrodo negativo y la segunda capa de material activo de electrodo negativo para preparar un electrodo negativo.

Ejemplos comparativos 5 a 8

<Fabricación de electrodo negativo que tiene una capa de metal de litio depositada>

Se formó una capa de metal de litio de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque se usó el electrodo negativo fabricado en cada uno de los ejemplos comparativos 1 a 4 en lugar del electrodo negativo fabricado en cada uno de los ejemplos 1 a 3.

Ejemplo experimental 1

Se sumergió el electrodo negativo fabricado en cada uno del ejemplo 4 y el ejemplo comparativo 5 en una disolución de electrolito en la que se disolvió LiPF_6 1 M en un disolvente en el que se mezclaron EC y DEC en una razón en volumen de 30:70, se observó una superficie del electrodo negativo después de 30 minutos, y los resultados se muestran respectivamente en las figuras 1 y 2.

Haciendo referencia a las figuras 1 y 2, puede confirmarse que no se produjo ninguna variación particular en la superficie del electrodo negativo del ejemplo 4 después de la inmersión en el electrolito, mientras que se produjo flexión en la superficie del electrodo negativo del ejemplo comparativo 5 después de la inmersión en el electrolito.

Durante la prelitiación después de la inmersión en el electrolito, en el electrodo negativo del ejemplo 4 mostrado en la figura 1, la segunda capa de material activo de electrodo negativo recibió de manera uniforme iones de litio para transferir los iones de litio a la primera capa de material activo de electrodo negativo con una baja tasa de difusión de modo que tanto el óxido de silicio como el grafito natural incluidos en la primera capa de material activo de electrodo negativo se sometieron a prelitiación de manera uniforme y, por tanto, no hay variación en la superficie del electrodo negativo. Sin embargo, durante la prelitiación después de la inmersión en el electrolito, en el electrodo negativo del ejemplo comparativo 5 mostrado en la figura 2, puesto que no estaba presente una segunda capa de material activo de electrodo negativo y, por tanto, los iones de litio difunden directamente hacia el óxido de silicio y el grafito natural de la capa de material activo de electrodo negativo, el óxido de silicio que tiene una gran capacidad recibió una cantidad relativamente grande de los iones de litio en comparación con el grafito natural que tiene una pequeña capacidad y se aumentó significativamente el volumen del óxido de silicio de modo que se produjo flexión en la superficie del electrodo negativo. Esto puede confirmarse a través de manchas en la fotografía.

Ejemplo experimental 2

Se sumergió el electrodo negativo fabricado en cada uno del ejemplo 4 y los ejemplos comparativos 5 y 6 en una disolución de electrolito, en la que se disolvió LiPF_6 1 M en un disolvente en el que se mezclaron EC y DEC en una razón en volumen de 30:70, durante 30 minutos para someterlo a prelitiación, y luego se troqueló el electrodo negativo para dar un tamaño de celda de tipo botón (el área es de 1,4875 cm^2) en cinco posiciones arbitrarias en la totalidad del área del electrodo negativo para medir la capacidad de descarga. En este caso, en los ejemplos comparativos 5 y 6, se recogieron las muestras para comprender tantas partes cóncavas y convexas del electrodo negativo como fuera posible. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo 4 (mAh/g)	Ejemplo comparativo 5 (mAh/g)	Ejemplo comparativo 6 (mAh/g)
Posición 1	550	383	437
Posición 2	555	774	582
Posición 3	552	473	488
Posición 4	558	455	531
Posición 5	561	632	577

Haciendo referencia a la tabla 1, puede observarse que el electrodo negativo del ejemplo 4 se sometió a prelitiación de manera uniforme a lo largo de la totalidad del área del mismo porque no hubo variación en la capacidad de descarga entre las partes del electrodo negativo. Por otro lado, puede confirmarse que la desviación entre las capacidades de descarga de las partes de los electrodos negativos de los ejemplos comparativos 5 y 6 era grande. En particular, el electrodo negativo del ejemplo comparativo 5 que no comprende la segunda capa de material activo de electrodo negativo tiene una mayor desviación en la capacidad de descarga y, por tanto, no se logró la prelitiación. El electrodo negativo del ejemplo comparativo 6 en el que la segunda capa de material activo del electrodo negativo se formó usando el material activo de electrodo negativo que tiene una distribución gaussiana de diámetro de partícula presentaba una desviación entre las capacidades de descarga de las partes del electrodo negativo, que era más pequeña que la desviación en la capacidad de descarga en el electrodo negativo del ejemplo comparativo 5, pero era mayor que la del electrodo negativo del ejemplo 4.

Teniendo en cuenta los resultados de los ejemplos experimentales 1 y 2, puede confirmarse que las partes del electrodo negativo del ejemplo comparativo 5 que no comprende la segunda capa de material activo de electrodo negativo se sometieron a prelitiación de manera no uniforme durante la prelitiación y, por tanto, se produjo distorsión de la superficie del electrodo negativo debido a una diferencia en la tasa de expansión volumétrica local de la capa de material activo de electrodo negativo.

Ejemplo experimental 3

<Preparación de electrodo positivo>

Se añadieron el 94 % en peso de $\text{Li}(\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, el 3 % en peso de negro de carbono como material conductor, y el 3 % en peso de PVDF como aglutinante y se disolvieron en N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión mixta para un electrodo positivo. Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de aproximadamente 20 μm , que es un colector de corriente de electrodo positivo, con la suspensión mixta para un electrodo positivo y se secó para preparar un electrodo positivo, y luego se realizó prensado con rodillos.

Después se interpuso una película porosa fabricada de polietileno entre el electrodo positivo fabricado y cada uno de los electrodos negativos de los ejemplos 4 a 6 y los ejemplos comparativos 5 a 8, se inyectó un electrolito en el que se disolvió LiPF_6 1 M en un disolvente en el que se mezclaron EC y DEC en una razón en volumen de 30:70 y se sometió a prelitiación durante 30 minutos para preparar baterías secundarias de tipo botón.

Se cargó cada una de las baterías fabricadas a 1 C en condiciones de corriente constante (CC)/tensión constante (CV) de 4,2 V y un punto de corte de 0,05 C a 25 °C y se descargó en condiciones de CC de 1 C hasta 2,5 V, y luego se midió la capacidad de descarga de las mismas. Esto se realizó de manera repetida durante de 1 a 50 ciclos.

Se indicó la densidad de energía mediante Wh/l, que representa la capacidad de la batería secundaria por 1 l de volumen cuando se aplicó el material activo de electrodo negativo. Se dividió la capacidad de descarga después de 50 ciclos entre la capacidad de descarga en 1 ciclo para indicar la característica de vida útil. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Mientras tanto, se midieron las variaciones en el grosor de los electrodos negativos fabricados en los ejemplos 4 a 6 y los ejemplos comparativos 5 a 8 y el electrodo negativo separado de la batería secundaria después de 50 ciclos y se indicó una tasa de aumento de variación en porcentaje (%).

[Tabla 2]

	Densidad de energía (Wh/l)	Característica de vida útil (%)	Variación en el grosor después de 50 ciclos (hinchamiento)
Ejemplo 4	665	84	38
Ejemplo 5	670	81	44
Ejemplo 6	640	83	39
Ejemplo comparativo 5	675	34	124
Ejemplo comparativo 6	670	58	87
Ejemplo comparativo 7	730	0	170
Ejemplo comparativo 8	690	15	152

Tal como puede confirmarse a partir de la tabla 2, las baterías secundarias que comprenden el electrodo negativo de

los ejemplos 4 a 6 tenían excelentes características de vida útil y también presentaban una baja tasa de aumento de grosor de electrodo negativo en comparación con las baterías secundarias que comprenden los electrodos negativos de los ejemplos comparativos 5 a 8.

5 La batería secundaria que comprende el electrodo negativo del ejemplo comparativo 6, en el que la segunda capa de material activo de electrodo negativo que comprende grafito artificial que presenta una distribución gaussiana de diámetro de partícula se formó sobre la primera capa de material activo de electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo que es una mezcla de óxido de silicio y grafito natural, tenía una característica de vida útil relativamente mejor y una tasa de aumento de grosor de electrodo negativo menor en comparación con
10 las baterías secundarias que comprenden los electrodos negativos de los ejemplos comparativos 5, 7, y 8. Sin embargo, en comparación con la batería secundaria que comprende el electrodo negativo del ejemplo 4, en el que se formó la segunda capa de material activo de electrodo negativo que tiene el mismo grosor y que comprende grafito artificial que presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula, la batería secundaria que comprende el electrodo negativo del ejemplo comparativo 6 tenía una característica de vida útil significativamente menor y una tasa de aumento de grosor de electrodo negativo significativamente menor.

La segunda batería que comprende el electrodo negativo del ejemplo comparativo 5, en el que no se formó ninguna segunda capa de material activo de electrodo negativo sobre la capa de material activo de electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo que es una mezcla de óxido de silicio y grafito natural, tenía una
20 baja característica de vida útil y una gran tasa de aumento de grosor de electrodo negativo incluso en comparación con la batería secundaria que comprende el electrodo negativo del ejemplo comparativo 6.

Mientras tanto, en la batería secundaria que comprende el electrodo negativo del ejemplo comparativo 7 que usa sólo óxido de silicio que tiene una gran capacidad y también una gran variación de volumen durante la carga o
25 descarga en la primera capa de material activo de electrodo negativo, incluso aunque se formó la segunda capa de material activo de electrodo negativo que comprende grafito artificial, debido a la variación de volumen del óxido de silicio durante la carga o descarga, la capa de material activo de electrodo negativo se separó del colector de corriente de electrodo negativo de modo que la carga o descarga fue difícil después de 50 ciclos y la tasa de aumento de grosor de electrodo negativo también fue la más grande.

Además, la batería secundaria que comprende el electrodo negativo del ejemplo comparativo 8, en el que tanto la primera capa de material activo de electrodo negativo como la segunda capa de material activo de electrodo negativo incluían un material activo mixto de óxido de silicio y grafito, tenía una característica de vida útil mejor y una
30 tasa de aumento de grosor de electrodo negativo menor en comparación con la segunda batería del ejemplo comparativo 7. Sin embargo, el óxido de silicio que tiene una variación de volumen relativamente grande durante la carga o descarga se incluyó incluso en la segunda capa de material activo de electrodo negativo de modo que la batería secundaria que comprende el electrodo negativo del ejemplo comparativo 8 tenía una baja característica de vida útil y también una gran tasa de aumento de grosor de electrodo negativo.

40

REIVINDICACIONES

1. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende:
5 un colector de corriente de electrodo negativo;
una primera capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo; y
10 una segunda capa de material activo de electrodo negativo formada sobre la primera capa de material activo de electrodo negativo,
en el que la primera capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo a base de carbono y una mezcla de uno o más seleccionados del grupo que consiste en Si, partículas de óxido de silicio (SiO_x) ($0 < x \leq 2$), y una aleación de Si-metal como material activo de electrodo negativo, y
15 la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que tiene un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $0,1 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$ y que presenta una distribución unimodal de diámetro de partícula en la que la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que presenta una distribución de diámetro de partícula que satisface $D_{\text{mín.}}/D_{\text{máx.}} \geq 0,5$,
20 en el que el grosor de la segunda capa de material activo de electrodo negativo está en un intervalo del 5 % al 50 % con respecto al grosor de la primera capa de material activo de electrodo negativo, y
25 en el que la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo a base de carbono como material activo de electrodo negativo.
30 2. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo que presenta un diámetro de partícula que satisface $D_{\text{máx.}} - D_{\text{mín.}} < 10 \mu\text{m}$.
35 3. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprende una clase de material activo de electrodo negativo como material activo de electrodo negativo.
40 4. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la primera capa de material activo de electrodo negativo y la segunda capa de material activo de electrodo negativo comprenden iones de litio difundidos por prelitiación.
5. Electrodo negativo según la reivindicación 1, que comprende además una capa de metal de litio formada sobre la segunda capa de material activo de electrodo negativo.
45 6. Electrodo negativo según la reivindicación 5, en el que, cuando el electrodo negativo se troquela para dar un área en un intervalo de $0,7 \text{ cm}^2$ a 12 cm^2 en cinco o más posiciones después de la prelitiación, y luego se mide la capacidad de descarga de cada una de las partes troqueladas del electrodo negativo, la desviación entre las partes troqueladas está en un intervalo del 0,1 % al 15 %.
50 7. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.

FIG. 1

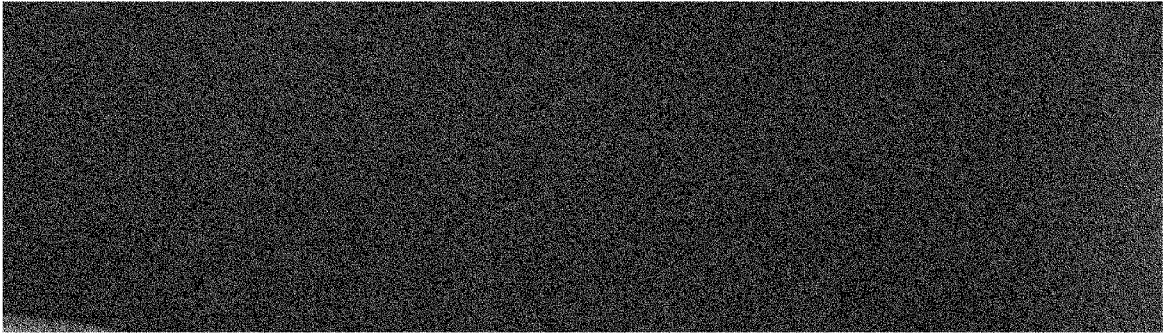


FIG. 2

