

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 973 531**

51 Int. Cl.:

C01B 32/174 (2007.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2020** **PCT/KR2020/011175**
87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2021** **WO21034145**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2020** **E 20855461 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2024** **EP 3936475**

54 Título: **Dispersión de nanotubos de carbono, y suspensión de electrodo negativo, electrodo negativo, y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

21.08.2019 KR 20190102591

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
20.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, DONG HYUN;
YOO, HOUNG SIK;
MOON, IL JAE;
CHOY, SANG HOON y
CHOI, HYEON

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 973 531 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

Dispersión de nanotubos de carbono, y suspensión de electrodo negativo, electrodo negativo, y batería secundaria de litio que incluye el mismo

Campo técnico

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0102591, presentada el 21 de agosto de 2019.

Campo técnico

La presente invención se refiere a una dispersión de nanotubos de carbono y a una suspensión de electrodo negativo, a un electrodo negativo y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo, y más particularmente, a una dispersión de nanotubos de carbono con baja viscosidad y pocos cambios en la viscosidad a lo largo del tiempo, a una suspensión de electrodo negativo que incluye la dispersión de nanotubos de carbono, y a un electrodo negativo y a una batería secundaria de litio que se preparan usando la suspensión de electrodo negativo.

Antecedentes de la técnica

La demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado significativamente a medida que ha aumentado el desarrollo tecnológico y la demanda con respecto a los dispositivos móviles. Entre estas baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía, alta tensión, vida útil por ciclo prolongada y baja tasa de autodescarga. Además, como electrodo para tal batería secundaria de litio de alta capacidad, se ha llevado a cabo activamente una investigación sobre un método para preparar un electrodo que tenga una mayor densidad de energía por volumen unitario mejorando la densidad del electrodo.

En general, se forma un electrodo de alta densidad moldeando partículas de material activo de electrodo que tienen un diámetro de unos pocos μm a unas pocas decenas de μm con una prensa de alta presión, en el que, puesto que las partículas pueden deformarse y puede reducirse el espacio entre las partículas durante el proceso de moldeo, se reduce fácilmente la permeabilidad de la disolución de electrolito.

Para abordar tal limitación, durante la preparación del electrodo está usándose un agente conductor que tiene conductividad eléctrica y resistencia mecánica excelentes. Puesto que el agente conductor está dispuesto entre las partículas de material activo de electrodo para mantener poros finos entre las partículas de material activo incluso cuando las partículas de material activo de electrodo se someten al proceso de moldeo, una disolución de electrolito puede penetrar fácilmente y una conductividad eléctrica excelente puede reducir la resistencia en el electrodo. Entre estos agentes conductores, está aumentando el uso de nanotubos de carbono, como agente conductor a base de carbono de tipo fibra capaz de reducir adicionalmente la resistencia del electrodo al formar una trayectoria de conducción eléctrica en el electrodo.

Los nanotubos de carbono, como clase de fibras de carbono finas, son fibras de carbono de tipo tubo con un diámetro de 1 μm o menos, en las que se espera que se usen los nanotubos de carbono y se apliquen de manera práctica a diversos campos debido a su alta conductividad, resistencia a la tracción y resistencia al calor que están provocadas por su estructura específica. Sin embargo, los nanotubos de carbono tienen el problema de que la dispersabilidad es baja debido a la fuerte atracción de Van der Waals entre ellos en función de su alta área de superficie específica, y puede producirse un fenómeno de aglomeración.

Para resolver este problema, se ha propuesto un método de dispersión de nanotubos de carbono en un medio de dispersión mediante un tratamiento de dispersión mecánico, tal como un tratamiento ultrasónico. Sin embargo, con respecto al método de tratamiento de dispersión mecánico, los nanotubos de carbono pueden añadirse al mismo tiempo que se termina la irradiación ultrasónica.

Además, se han realizado activamente intentos de usar un material activo a base de silicio que tenga una capacidad teórica excelente como material activo de electrodo negativo, ya que recientemente ha aumentado la demanda de baterías de alta capacidad. Sin embargo, el material activo de electrodo negativo a base de silicio tiene una limitación porque las características de ciclo son deficientes debido a un cambio de volumen grande durante la carga y descarga.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar una dispersión de nanotubos de carbono, que tenga baja viscosidad y suprima un aumento de la viscosidad a lo largo del tiempo, mientras que sea capaz de mejora de la dispersabilidad de los nanotubos de carbono, y un material de electrodo negativo que pueda mejorar las características de ciclo cuando se usa en un material activo de electrodo negativo a base de silicio.

Se divulgan métodos conocidos de estabilización de dispersiones de nanotubos de carbono en Yasir A.J. Al-Hamadani *et al*, Separation and Purification Technology 2015, 156, págs. 861-874; documento KR 10-2019-0065172 A1; Alla L. Alpatova *et al*, Water Research 2010, 44, págs. 505-520; y Daohui Lin *et al*, Environ. Sci. Technol. 2008, 42, págs. 5917-5923.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una dispersión de nanotubos de carbono que tiene baja viscosidad y una baja tasa de cambio de viscosidad con el tiempo y puede mejora de las características de ciclo cuando se usa con un material activo de electrodo negativo a base de silicio, una composición de suspensión de electrodo negativo que incluye la misma, un electrodo preparado usando la composición de suspensión de electrodo negativo y una batería secundaria de litio que incluye el electrodo.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una dispersión de nanotubos de carbono que incluye nanotubos de carbono (CNT) que tienen un área de superficie específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de 800 m²/g o más, un dispersante y un disolvente a base de agua, en la que el dispersante incluye un dispersante polimérico que contiene una amina y un compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos tal como se define en la reivindicación 1.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de suspensión de electrodo negativo que incluye la dispersión de nanotubos de carbono, un material activo de electrodo negativo a base de silicio y un aglutinante.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo negativo que incluye una capa de material activo de electrodo negativo formada por la composición de suspensión de electrodo negativo, y una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo.

Efectos ventajosos

Una dispersión de nanotubos de carbono de la presente invención se caracteriza porque incluye nanotubos de carbono que tienen un área de superficie específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de 800 m²/g o más, y, en un caso en el que los nanotubos de carbono que tienen un área de superficie específica grande BET tal como se describió anteriormente, puede obtenerse un efecto de mejora de las características de ciclo cuando se usa un material activo de electrodo negativo a base de silicio.

Sin embargo, en el caso de que se usen nanotubos de carbono que tienen un área de superficie específica grande BET, puesto que se reduce la dispersabilidad de los nanotubos de carbono, aumenta rápidamente la viscosidad y se produce un cambio en la viscosidad a lo largo del tiempo debido a la formación de una red de nanotubos de carbono. y, por tanto, pueden reducirse la capacidad de almacenamiento y la estabilidad de una dispersión de agente conductor y puede reducirse la procesabilidad de un electrodo. Sin embargo, puesto que la dispersión de nanotubos de carbono según la presente invención usa un dispersante polimérico que contiene una amina y un compuesto de fenol que tienen una estructura específica conjuntamente, un cambio en la viscosidad a lo largo del tiempo es pequeño y se obtiene una viscosidad relativamente baja a pesar del hecho de que se usan nanotubos de carbono que tienen un área de superficie específica grande.

Por tanto, si se usa una composición de suspensión de electrodo negativo que contiene la dispersión de nanotubos de carbono de la presente invención junto con un material activo de electrodo negativo a base de silicio que tiene características de capacidad excelentes, pueden prepararse un electrodo negativo y una batería secundaria, que tienen características de capacidad y características de ciclo excelentes.

Modo para llevar a cabo la invención

Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán como el significado definido en los diccionarios de uso común, y se entenderá además que las expresiones o los términos deben interpretarse con un significado que sea coherente con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basado en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones de ejemplo particulares únicamente y no pretende ser limitativa de la presente invención. En la memoria descriptiva, los términos de una forma en singular pueden incluir formas en plural a menos que se haga referencia a lo contrario.

Se entenderá además que los términos “incluyen”, “comprenden” o “tienen”, cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos indicados o combinaciones de los mismos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos.

En la presente memoria descriptiva, la expresión “%” indica el % en peso a menos que se indique explícitamente de otro modo.

En la presente memoria descriptiva, la expresión “tamaño de partícula promedio D_{50} ” indica un tamaño de partícula con un volumen acumulativo del 50 %. El D_{50} , por ejemplo, puede medirse usando un método de difracción láser. El método de difracción láser generalmente puede medir un tamaño de partícula que oscila entre un nivel submicrométrico hasta unos pocos mm y puede obtener resultados altamente repetibles y de alta resolución.

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

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

Dispersión de nanotubos de carbono

En primer lugar, se describirá una dispersión de nanotubos de carbono según la presente invención.

La dispersión de nanotubos de carbono según la presente invención incluye (1) nanotubos de carbono (CNT) que tienen un área de superficie específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ o más, (2) un dispersante, y (3) un disolvente a base de agua, en la que el dispersante incluye un dispersante polimérico que contiene una amina y un compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos tal como se define en la reivindicación 1.

(1) Nanotubo de carbono

El nanotubo de carbono tiene como objetivo mejorar la conductividad de un electrodo, en el que una lámina de grafito tiene una forma cilíndrica con un diámetro nanométrico e incluye un alótropo de carbono que tiene una estructura de enlaces sp^2 y un agregado del mismo. El agregado de nanotubos de carbono indica una estructura secundaria formada por disposición o aglomeración de una pluralidad de nanotubos de carbono. Por ejemplo, el agregado de nanotubos de carbono pueden ser nanotubos de carbono de tipo haz en forma de un haz o cordón en el que la pluralidad de nanotubos de carbono están dispuestos o alineados uno al lado del otro en una dirección predeterminada o pueden ser nanotubos de carbono de tipo entrelazado en la forma de una esfera o patata en la que la pluralidad de nanotubos de carbono están entrelazados sin una dirección predeterminada.

La dispersión de nanotubos de carbono de la presente invención incluye nanotubos de carbono que tienen un área de superficie específica BET de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ o más, preferiblemente de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ a $5000 \text{ m}^2/\text{g}$, y más preferiblemente de $900 \text{ m}^2/\text{g}$ a $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. Si se usan nanotubos de carbono que tienen una alta área de superficie específica BET tal como se describió anteriormente, puesto que la formación de una red conductora entre materiales activos de electrodo negativo a base de silicio es excelente, puede obtenerse un efecto de mejora de las características de ciclo de una batería secundaria.

Con respecto a los nanotubos de carbono que tienen una alta área de superficie específica BET tal como se usan en la presente invención, puesto que la viscosidad de la dispersión de nanotubos de carbono es alta debido a la cohesión muy alta entre los nanotubos de carbono, la estabilidad de la dispersión no sólo es deficiente, sino que también debe usarse una cantidad excesiva de nanotubos de carbono para formar suficientemente una trayectoria conductora y, por tanto, una disminución de la cantidad del material activo en una capa de material activo puede provocar una disminución del rendimiento del electrodo. Por tanto, hubo dificultades para comercializar nanotubos de carbono que tenían una alta área de superficie específica como agente conductor.

Sin embargo, según la investigación de los presentes inventores, en un caso en el que se usan conjuntamente en la dispersión de nanotubos de carbono un dispersante polimérico que contiene una amina y un compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos, que se describirán más adelante, se descubrió que, a pesar del uso de nanotubos de carbono que tenían un área de superficie específica grande tal como se describió anteriormente, la viscosidad inicial era baja debido a la dispersabilidad excelente de los nanotubos de carbono, y se suprimió un cambio en la viscosidad a lo largo del tiempo.

Por tanto, en un caso en el que se usa la dispersión de nanotubos de carbono de la presente invención en la preparación de una suspensión de electrodo, puesto que los nanotubos de carbono se disponen uniformemente entre los materiales activos, puede mantenerse constantemente un espacio fino entre los materiales activos de

electrodo incluso durante la preparación del electrodo recubriendo y secando la suspensión de electrodo y luego laminando. Además, puesto que los nanotubos de carbono no están aglomerados y distribuidos uniformemente, puede formarse suficientemente una trayectoria conductora incluso con una pequeña cantidad de nanotubos de carbono.

El nanotubo de carbono usado en la presente invención puede ser un nanotubo de carbono de pared única (SWCNT), un nanotubo de carbono de pared doble (DWCNT), o una combinación de los mismos, pero el nanotubo de carbono no se limita a los mismos. El nanotubo de carbono de pared única o nanotubo de carbono de pared doble tiene una mayor área de superficie específica que un nanotubo de carbono de pared múltiple y, por consiguiente, el nanotubo de carbono de pared única o nanotubo de carbono de pared doble es más efectivo para mejorar las características de ciclo de una batería en la que se usa el material activo de electrodo negativo a base de silicio.

El nanotubo de carbono puede tener un diámetro promedio de 0,6 nm a 10 nm, preferiblemente de 0,8 nm a 5 nm, y más preferiblemente de 0,8 nm a 3 nm. Además, el nanotubo de carbono puede tener una longitud promedio de 0,5 μm a 20 μm , preferiblemente de 0,5 μm a 10 μm , y más preferiblemente de 0,5 μm a 5 μm . En un caso en el que el diámetro promedio y la longitud promedio del nanotubo de carbono satisfacen los intervalos anteriores, es eficaz para reducir la viscosidad de la dispersión y mejorar la estabilidad en almacenamiento, y pueden lograrse características de ciclo excelentes incluso cuando se usa el material activo de electrodo negativo a base de silicio.

En este caso, el diámetro promedio del nanotubo de carbono puede medirse fotografiando el polvo de nanotubos de carbono con un microscopio electrónico de barrido, y la longitud promedio del nanotubo de carbono puede medirse fotografiando la dispersión de nanotubos de carbono con un microscopio electrónico de barrido.

Los nanotubos de carbono pueden incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, preferiblemente del 0,01 % en peso al 3 % en peso, más preferiblemente del 0,1 % en peso al 2 % en peso, y lo más preferiblemente del 0,1 % en peso al 1 % en peso basado en el peso total de la dispersión de nanotubos de carbono. Cuando la cantidad de nanotubos de carbono satisface el intervalo anterior, el efecto de mejora de la viscosidad de la dispersión y el efecto de mejora de las características de ciclo de la batería secundaria son excelentes.

(2) Dispersante

El dispersante es para permitir que los nanotubos de carbono se dispersen uniformemente sin aglomeración en la dispersión de nanotubos de carbono, en la que la dispersión de nanotubos de carbono de la presente invención usa un dispersante polimérico que contiene una amina y un compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos conjuntamente como dispersante. Según la investigación de los presentes inventores, se descubrió que, en el caso en el que los dos dispersantes específicos se usan conjuntamente, se reduce significativamente el cambio en la viscosidad de la dispersión de nanotubos de carbono a lo largo del tiempo.

En la presente invención, el dispersante puede incluirse en una cantidad de 10 partes en peso a 2000 partes en peso, preferiblemente de 50 partes en peso a 1000 partes en peso, y más preferiblemente de 70 partes en peso a 500 partes en peso basado en 100 partes en peso de los nanotubos de carbono. Si la cantidad de dispersante es excesivamente pequeña, puede aumentarse la viscosidad de la dispersión de nanotubos de carbono y, si la cantidad de dispersante es excesivamente grande, puesto que el dispersante actúa como impureza después de prepararse el electrodo, pueden deteriorarse las propiedades físicas de la batería secundaria.

El dispersante polimérico que contiene una amina incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, poli(hidrazida de ácido acrílico), poli-N-vinil-5-metoxazolidona, N-alquil-poliimina, N-acetil-poliimina, poli(acrilamida), bromhidrato de poli-L-lisina, cloruro de bencil-dodecil-dimetilamonio y polietilenimina.

Como el dispersante polimérico específico que contiene una amina se usa en una estructura polimérica tal como se describió anteriormente, puede presentarse un efecto mejorado adicional de mejora de la viscosidad y un efecto de supresión del cambio en la viscosidad a lo largo del tiempo.

A continuación, el compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos puede reducir la viscosidad de la dispersión de nanotubos de carbono, particularmente una dispersión de nanotubos de carbono a base de agua, y puede mejorar significativamente el aumento de la viscosidad a lo largo del tiempo en comparación con un caso convencional debido a una estructura voluminosa generada por los dos o más anillos aromáticos y por la influencia de un grupo hidroxilo incluido en un grupo fenólico. En un caso en el que se usan compuestos fenólicos que contienen sólo un anillo aromático (por ejemplo, dopamina, ácido gálico, pirogalol, catecol, etc.), el efecto de mejora de la viscosidad de la dispersión y el efecto de supresión del cambio en la viscosidad a lo largo del tiempo no fueron suficientes.

El compuesto fenólico incluye al menos una estructura seleccionada del grupo que consiste en una estructura fenólica, una estructura de catecol, una estructura de galol y una estructura de naftol en al menos uno de los anillos aromáticos, y puede incluir específicamente al menos una estructura seleccionada de entre grupo que consiste en

una estructura de catecol y una estructura de galol en al menos uno de los anillos aromáticos. La estructura fenólica es una estructura en la que dos grupos hidroxilo están unidos a un anillo de benceno, la estructura de catecol es una estructura en la que dos grupos hidroxilo están unidos a un anillo de benceno, la estructura de galol es una estructura en la que tres grupos hidroxilo están unidos a un anillo de benceno, y la estructura de naftol es una estructura en la que un grupo hidroxilo está unido a naftaleno.

Como el compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos incluye la estructura anterior, puesto que una interacción entre el anillo aromático y el nanotubo de carbono y una interacción por enlaces de hidrógeno entre -OH del compuesto fenólico y el dispersante polimérico están equilibradas adecuadamente en la dispersión de nanotubos de carbono, pueden presentarse efectos de reducción de la viscosidad de la dispersión de nanotubos de carbono y supresión del aumento de la viscosidad a lo largo del tiempo.

En particular, el compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en baicalina, luteolina, taxifolina, miricetina, quercetina, rutina, catequina, galato de epigallocatequina, buteína, piceatanol y ácido tánico, y puede ser preferiblemente ácido tánico, quercetina o una combinación de los mismos.

En un ejemplo de la presente invención, el anillo aromático contenido en el compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos puede tener una estructura en la que un anillo aromático, que no está condensado con otro anillo aromático, o dos anillos aromáticos están condensados entre sí, y no puede incluirse una estructura en la que tres o más anillos aromáticos estén condensados entre sí.

Es decir, la inclusión de una estructura en la que tres o más anillos aromáticos están condensados en una estructura molecular puede excluirse de una gama de compuestos fenólicos que contienen dos o más anillos aromáticos.

En un caso en el que el compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos incluye la estructura en la que tres o más anillos aromáticos están condensados en la estructura molecular, puesto que la estructura en la que los tres o más anillos aromáticos están condensados puede inducir aglomeración entre los nanotubos de carbono ejerciendo una fuerza de unión fuerte más que adecuada con los nanotubos de carbono en la dispersión de nanotubos de carbono, puede no ser adecuado para mejorar la dispersabilidad de los nanotubos de carbono. Además, puesto que se rompe el equilibrio entre la interacción entre el anillo aromático y el nanotubo de carbono y la interacción mediante los enlaces de hidrógeno entre -OH del compuesto fenólico y el dispersante polimérico en la dispersión de nanotubos de carbono, puede resultar difícil que se presente adecuadamente el efecto de reducción de la viscosidad de la dispersión de nanotubos de carbono y el efecto de supresión del aumento de la viscosidad a lo largo del tiempo.

El compuesto fenólico puede incluirse en una cantidad de 1 parte en peso a 100 partes en peso, preferiblemente de 5 partes en peso a 100 partes en peso, y más preferiblemente de 10 partes en peso a 100 partes en peso basado en 100 partes en peso del dispersante polimérico que contiene una amina. Cuando las cantidades del dispersante polimérico que contiene una amina y el compuesto fenólico satisfacen el intervalo anterior, los efectos de reducción de la viscosidad de la dispersión y aumento de la estabilidad en almacenamiento son más excelentes.

(3) Disolvente a base de agua

El disolvente es un medio de dispersión para dispersar los nanotubos de carbono, el dispersante polimérico y el compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos, en el que se usa para dispersar previamente los nanotubos de carbono y suministrarlos como una dispersión de nanotubos de carbono para impedir que haya aglomeración cuando se usa una composición de suspensión de electrodo mezclando directamente los nanotubos de carbono con un material activo de electrodo negativo.

El disolvente puede disolver o dispersar los nanotubos de carbono, el dispersante polimérico y el compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos por encima de un determinado nivel. El disolvente a base de agua, por ejemplo, puede ser agua, y el disolvente a base de agua puede incluirse en una cantidad tal que la composición de suspensión de electrodo pueda tener una viscosidad apropiada teniendo en cuenta la capacidad de recubrimiento de la composición de suspensión de electrodo preparada posteriormente usando la dispersión de nanotubos de carbono.

Puesto que la dispersión de nanotubos de carbono de la presente invención que incluye los componentes descritos anteriormente tiene una dispersabilidad excelente, la viscosidad de la dispersión es baja y el grado de aumento de viscosidad a lo largo del tiempo es pequeño.

La dispersión de nanotubos de carbono puede tener una viscosidad inicial, que se mide a 25 °C y 1 rpm usando un viscosímetro (fabricado por TOKI SANGYO CO., LTD., viscosímetro TV-22), de 0,1 Pa·s a 12 Pa·s, particularmente de 0,1 Pa·s a 10 Pa·s, más particularmente de 0,1 Pa·s a 5 Pa·s, y lo más particularmente de 0,1 Pa·s a 3 Pa·s. En un caso en el que la dispersión de nanotubos de carbono tiene una viscosidad inicial en el intervalo anterior, puede prepararse más suavemente una suspensión de electrodo usando la dispersión de nanotubos de carbono, y la

suspensión de electrodo que incluye la dispersión de nanotubos de carbono puede tener una viscosidad apropiada para la formación del electrodo.

Además, cuando la dispersión de nanotubos de carbono se deja en reposo a 25 °C durante 1 semana, la tasa de aumento de viscosidad calculada mediante la siguiente ecuación (1) puede ser del 80 % o menos, particularmente del 50 % o menos, y más particularmente del 20 % o menos.

Ecuación (1): Tasa de aumento de viscosidad (%) = {(viscosidad medida después de dejar en reposo a 25 °C durante 1 semana – viscosidad inicial)/ viscosidad inicial} x 100

En este caso, se midieron la viscosidad después de dejar en reposo durante 1 semana y la viscosidad inicial a 25 °C y 1 rpm.

La dispersión de nanotubos de carbono de la presente invención tal como se describió anteriormente puede prepararse mediante un método de preparación que incluye las etapas de: (1) preparar una mezcla mezclando nanotubos de carbono, un dispersante polimérico, un compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos, y un disolvente a base de agua; y (2) moler la mezcla.

En la etapa (1), se mezclan nanotubos de carbono, un dispersante polimérico, un compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos y un disolvente a base de agua para preparar una mezcla.

La preparación de la mezcla puede realizarse en condiciones de temperatura en las que no cambian las propiedades físicas, incluyendo la viscosidad de la mezcla, debido a la evaporación del disolvente a base de agua. Por ejemplo, puede realizarse la preparación de la mezcla a una temperatura de 50 °C o menos, por ejemplo, de 5 °C a 50 °C.

En la etapa (2), la mezcla se somete a un tratamiento de dispersión para preparar una dispersión de nanotubos de carbono.

La molienda puede realizarse mediante un método que usa un molino de bolas, un molino de perlas, un molino de discos, un molino de cestas o un homogeneizador de alta presión, y puede realizarse más específicamente mediante un método de molienda que usa un molino de discos o un homogeneizador de alta presión.

Cuando se muele con el molino de discos, puede determinarse apropiadamente el tamaño de las perlas según el tipo y la cantidad de nanotubos de carbono y el tipo de dispersante, y específicamente, la perla puede tener un diámetro de 0,1 mm a 5 mm, por ejemplo de 0,5 mm a 4 mm. Además, puede realizarse un proceso de molienda con molino de perlas a una velocidad de 2.000 rpm a 10.000 rpm, y puede realizarse más específicamente a una velocidad de 5.000 rpm a 9.000 rpm.

La molienda mediante el homogeneizador de alta presión, por ejemplo, se realiza mediante una fuerza, tal como cavitación, cizallamiento, impacto y explosión, cuando se presuriza la mezcla con una bomba de émbolo del homogeneizador de alta presión y se empuja a través de un hueco de la válvula de homogeneización para pasar a través del hueco.

El proceso de molienda puede realizarse dependiendo del grado de dispersión de la dispersión de nanotubos de carbono, y puede realizarse específicamente durante de 30 minutos a 120 minutos, por ejemplo, de 60 minutos a 90 minutos.

Composición de suspensión de electrodo negativo

A continuación, se describirá una composición de suspensión de electrodo negativo según la presente invención.

La composición de suspensión de electrodo negativo según la presente invención incluye la dispersión de nanotubos de carbono según la presente invención, un material activo de electrodo negativo y un aglutinante, y puede incluir además un disolvente y/u otros aditivos, si es necesario. Puesto que la dispersión de nanotubos de carbono es la misma que la descrita anteriormente, se omitirá una descripción detallada de la misma.

El material activo de electrodo negativo incluye un material activo de electrodo negativo a base de silicio. El material activo de electrodo negativo a base de silicio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en silicio metálico (Si), óxido de silicio (SiO_x , donde $0 < x < 2$), carburo de silicio (SiC) y una aleación de Si-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no es Si). El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), escandio (Sc), itrio (Y), titanio (Ti), zirconio (Zr), hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), vanadio (V), niobio (Nb), tántalo (Ta), dubidio (Db), cromo (Cr), molibdeno (Mo), wolframio (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), hierro (Fe), plomo (Pb), rutenio (Ru), osmio (Os), hasio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), cobre (Cu), plata (Ag), oro (Au), zinc (Zn), cadmio (Cd), boro (B), aluminio (Al), galio (Ga), estaño

(Sn), indio (In), germanio (Ge), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), y una combinación de los mismos.

Puesto que el material activo de electrodo negativo a base de silicio tiene mayores características de capacidad que un material activo de electrodo negativo a base de carbono, pueden obtenerse mejores características de capacidad cuando se incluye además el material activo de electrodo negativo a base de silicio. Sin embargo, puesto que el material activo de electrodo negativo a base de silicio tiene un cambio de volumen grande durante la carga y descarga, las características de la batería se degradan rápidamente cuando se repiten la carga y descarga, de modo que las características de ciclo no son suficientes y, como resultado, hubo dificultades en la comercialización.

Sin embargo, en el caso en el que se usan los nanotubos de carbono que tienen un área de superficie específica grande como agente conductor como en la presente invención, puede obtenerse un efecto de mejora de las características de ciclo cuando se usa el material activo de electrodo negativo a base de silicio. Por tanto, cuando se usa la composición de suspensión de electrodo negativo de la presente invención que incluye la dispersión de nanotubos de carbono de la presente invención y el material activo de electrodo negativo a base de silicio, puede lograrse una batería secundaria que tiene características de capacidad y características de ciclo excelentes.

El material activo de electrodo negativo puede incluir además otros tipos de materiales activos de electrodo negativo junto con el material activo de electrodo negativo a base de silicio. Como los otros tipos de materiales activos de electrodo negativo, por ejemplo, puede usarse un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibras de carbono grafitizadas y carbono amorfo; un compuesto metálico que puede alearse con litio tal como aluminio (Al), estaño (Sn), plomo (Pb), zinc (Zn), bismuto (Bi), indio (In), magnesio (Mg), galio (Ga), cadmio (Cd), una aleación de Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; un óxido metálico que puede estar dopado y sin dopar con litio tal como SnO_2 , óxido de vanadio y óxido de litio y vanadio; o un compuesto que incluye el compuesto metálico y el material carbonoso, tal como un compuesto de Sn-C, y entre ellos se prefiere particularmente el material carbonoso.

Una cantidad total del material activo de electrodo negativo, en el que se combinan el material activo de electrodo negativo a base de silicio y los otros tipos de material activo de electrodo negativo, puede estar en un intervalo del 70 % en peso al 99 % en peso, por ejemplo, del 80 % en peso al 98 % en peso basado en el contenido total de sólidos en la composición de suspensión de electrodo negativo. Cuando la cantidad de material activo de electrodo negativo satisface el intervalo anterior, pueden lograrse características de capacidad excelentes.

El material activo de electrodo negativo a base de silicio puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o más, preferiblemente del 3 % en peso al 70 % en peso, y más preferiblemente del 3 % en peso al 50 % en peso en el material activo de electrodo negativo total. Cuando la cantidad de material activo de electrodo negativo a base de silicio en el material activo de electrodo negativo total satisface el intervalo anterior, puede lograrse una batería secundaria que tiene alta capacidad y características de ciclo excelentes.

A continuación, el aglutinante sirve para garantizar la adhesión entre los materiales activos o la adhesión del material activo a un colector de corriente, en el que pueden usarse aglutinantes comunes usados en la técnica, y los tipos de los mismos no están particularmente limitados. El aglutinante, por ejemplo, puede incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetil-celulosa (CMC), almidón, hidroxipropil-celulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado, o 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 5 % en peso o menos, por ejemplo, del 1 % en peso al 3 % en peso basado en el contenido total de sólidos en la composición de suspensión de electrodo negativo. En un caso en el que la cantidad de aglutinante satisfaga el intervalo anterior, puede lograrse una excelente adhesión del electrodo minimizando al mismo tiempo un aumento de la resistencia del electrodo.

La composición de suspensión de electrodo negativo puede incluir además un disolvente, si es necesario, para el control de la viscosidad. En este caso, el disolvente puede ser agua, un disolvente orgánico o una mezcla de los mismos. Ejemplos de disolvente orgánico pueden ser 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, metilpropil cetona o ciclopentanona; y ésteres tales como acetato de etilo, γ -butil-lactona 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 incluirse en una cantidad tal que el contenido de sólidos en la composición de suspensión de electrodo negativo esté en un intervalo del 30 % en peso al 70 % en peso, por ejemplo, del 30 % en peso al 50 % en peso. En un caso en el que el contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo sea menor del 30 % en peso, los costes de procesamiento pueden aumentar debido a una disminución de la cantidad de carga del electrodo, puede reducirse la adhesión del electrodo debido a que se produce migración del aglutinante y pueden producirse defectos en el recubrimiento. En un caso en el que el contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo sea mayor del 70 % en peso, puesto que la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo aumenta excesivamente, puede reducirse la procesabilidad y pueden producirse defectos en el recubrimiento.

Además, la suspensión de electrodo negativo puede incluir además un aditivo tal como un modificador de la viscosidad y un relleno, si es necesario.

El modificador de la viscosidad puede ser carboximetil-celulosa o poli(ácido acrílico), y puede ajustarse la viscosidad de la suspensión de electrodo negativo para facilitar la preparación de la suspensión de electrodo negativo y un proceso de recubrimiento sobre el colector del electrodo negativo mediante adición.

La carga, como componente que suprime la expansión del electrodo, se usa selectivamente, pero no está particularmente limitada siempre que sea un material fibroso sin provocar cambios químicos en la batería y, por ejemplo, puede usarse un polímero a base de olefina tal como polietileno y polipropileno; y un material fibroso, tal como fibras de vidrio y fibras de carbono.

Electrodo negativo

A continuación se describirá un electrodo negativo según la presente invención.

El electrodo negativo de la presente invención incluye una capa de material activo de electrodo negativo que está formada por la composición de suspensión de electrodo negativo según la presente invención, es decir, la composición de suspensión de electrodo negativo que incluye la dispersión de nanotubos de carbono, el material activo de electrodo negativo a base de silicio y el aglutinante.

Específicamente, el electrodo negativo puede prepararse aplicando la composición de suspensión de electrodo negativo de la presente invención descrita anteriormente y secando para formar una capa de material activo de electrodo negativo. Más específicamente, la capa de material activo de electrodo negativo puede formarse mediante un método de recubrir la composición de suspensión de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo y secar el colector de electrodo negativo recubierto, o puede formarse mediante un método de recubrir la composición de suspensión de electrodo negativo sobre un soporte independiente y luego laminar una película separada del soporte sobre el colector de electrodo negativo. Si es necesario, la capa de material activo de electrodo negativo se forma mediante el método descrito anteriormente y luego puede realizarse adicionalmente un proceso de laminación. En este caso, pueden realizarse el secado y la laminación en condiciones apropiadas teniendo en cuenta las propiedades físicas del electrodo que va a prepararse finalmente, y no están particularmente limitadas.

El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que sea un material que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, aleaciones de los mismos, materiales que se tratan en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similar, o carbono cocido.

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

Batería secundaria de litio

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

La batería secundaria según la presente invención incluye el electrodo negativo de la presente invención descrito anteriormente. 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 y, en este caso, el electrodo negativo es el electrodo negativo descrito anteriormente de la presente invención. Puesto que el electrodo negativo se ha descrito anteriormente, se omitirá una descripción detallada del mismo y, más adelante en el presente documento, sólo se describirán los demás componentes.

El electrodo positivo puede ser uno de uso común en la técnica y no está particularmente limitado. Por ejemplo, el

electrodo positivo puede prepararse aplicando una composición de suspensión de electrodo positivo y secando para formar una capa de material activo de electrodo positivo. Específicamente, la capa de material activo de electrodo positivo puede formarse mediante un método de recubrir la composición de suspensión de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo y secar el colector de electrodo positivo recubierto, o puede formarse mediante un método de recubrir la suspensión de electrodo positivo sobre un soporte independiente y luego laminar una película separada del soporte sobre el colector de electrodo positivo. Si es necesario, la capa de material activo de electrodo positivo se forma mediante el método descrito anteriormente y luego puede realizarse adicionalmente un proceso de laminación. En este caso, pueden realizarse el secado y la laminación en condiciones apropiadas teniendo en cuenta las propiedades físicas del electrodo que va a prepararse finalmente, y no están particularmente limitadas.

El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que sea un material que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, aleaciones de los mismos, estos materiales que se trata en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similar, o carbono cocido.

El colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de $3\text{ }\mu\text{m}$ a $500\text{ }\mu\text{m}$, y pueden formarse irregularidades microscópicas en la superficie del colector para mejorar la adhesión del material activo de electrodo positivo. Además, el colector de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de tela no tejida, y similares.

La composición de suspensión de electrodo positivo incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante y un disolvente, y puede incluir además un agente conductor y un aditivo, si es necesario.

Como material activo de electrodo positivo, pueden usarse, sin limitación, materiales activos de electrodo positivo que se conocen bien en la técnica y, por ejemplo, puede usarse óxido a base de litio y cobalto, óxido a base de litio y níquel, óxido a base de litio y manganeso, fosfato de litio y hierro, óxido a base de litio, níquel, manganeso y cobalto, o una combinación de los mismos. Específicamente, pueden usarse LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 y $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ (donde $0 < a, b, c < 1$) como material activo de electrodo positivo, pero la presente invención no se limita a los mismos.

El aglutinante sirve para garantizar la adhesión entre los materiales activos o la adhesión del material activo al colector de corriente, en el que pueden usarse aglutinantes comunes usados en la técnica, y los tipos de los mismos no están particularmente limitados. El aglutinante, por ejemplo, puede incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, carboximetil-celulosa (CMC), almidón, hidroxipropil-celulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado, o 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 5 % en peso o menos, por ejemplo, del 1 % en peso al 3 % en peso basado en el contenido total de sólidos en la composición de suspensión de electrodo positivo. En un caso en el que la cantidad de aglutinante satisface el intervalo anterior, puede lograrse una excelente adhesión del electrodo minimizando al mismo tiempo un aumento de la resistencia del electrodo.

El disolvente sirve para mezclar cada componente en la composición de suspensión de electrodo positivo y ajustar la viscosidad, en el que puede usarse, por ejemplo, agua, un disolvente orgánico o una mezcla de los mismos. Ejemplos de disolvente orgánico pueden ser disolventes orgánicos polares a base de amida tales como dimetilformamida (DMF), dietil-formamida, dimetil-acetamida (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, metilpropil cetona o ciclopentanona; y ésteres tales como acetato de etilo, γ -butil-lactona 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 incluirse en una cantidad tal que el contenido de sólidos en la composición de suspensión de electrodo positivo esté en un intervalo del 30 % en peso al 85 % en peso, por ejemplo, del 30 % en peso al 80 % en peso. En un caso en el que el contenido de sólidos en la composición de suspensión de electrodo positivo sea menor del 30 % en peso, pueden aumentar los costes de procesamiento debido a una disminución de la cantidad de carga del electrodo, puede reducirse la adhesión del electrodo debido a la aparición de migración del aglutinante y

pueden producirse defectos en el recubrimiento. En un caso en el que el contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo sea mayor del 85 % en peso, puesto que aumenta excesivamente la viscosidad de la composición de suspensión de electrodo positivo, puede reducirse la procesabilidad y pueden producirse defectos en el recubrimiento.

El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad, en el que pueden usarse sin limitación agentes conductores para una batería secundaria que se conocen bien en la técnica, por ejemplo, un material conductor, tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas microcristalinas conductoras tales como fibras cortas microcristalinas de óxido de zinc y fibras cortas microcristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

El agente conductor puede incluirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, preferiblemente del 0,1 % en peso al 10 % en peso, y más preferiblemente del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el contenido total de sólidos en la composición de suspensión de electrodo positivo.

El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en las baterías y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido o aluminio o acero inoxidable que se trata en superficie con uno de carbono, níquel, titanio o plata. Además, el colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm y puede tener una superficie con rugosidad fina para mejorar la adhesión al material del electrodo positivo. El colector de electrodo positivo puede usarse en diversas formas, por ejemplo, una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de tela no tejida, y similares.

A continuación, el separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de los iones de litio, en el que puede usarse cualquier separador como separador sin limitación particular siempre que se use normalmente en una batería secundaria. Específicamente, puede usarse como separador 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 tenga dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse una tela no tejida porosa típica, por ejemplo, una tela no tejida formada por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno). Adicionalmente, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material 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.

A continuación, 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 fundido que puede usarse en la preparación de la batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a los mismos.

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

Ejemplos de disolvente orgánico no acuoso pueden ser disolventes orgánicos apróticos, tales como N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, γ -butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxi-franco, 2-metil-tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dietilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoxi-metano, un derivado de dioxolano, sulfolano, metil-sulfolano, 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 entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, disocian bien una sal de litio debido a sus altas constantes dieléctricas como disolventes orgánicos de alta viscosidad y, por tanto, puede usarse preferiblemente el carbonato de tipo anillo. Puesto que puede prepararse un 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.

Puede usarse una sal de litio como sal de metal, y la sal de litio es un material que es fácilmente soluble en la disolución de electrolito no acuosa, en la que puede usarse, por ejemplo, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_6)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión de la sal de litio.

Puede incluirse adicionalmente en el electrolito al menos un aditivo, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato

de haloalquileno tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glúma, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenzono, 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, además de los componentes del electrolito descritos anteriormente con el propósito de mejorar las características de vida útil de la batería, impedir una disminución de la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería.

Tal como se describió anteriormente, la batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo, que se prepara usando la composición de suspensión de electrodo negativo de la presente invención que incluye el material activo de electrodo negativo a base de silicio que tiene una gran capacidad teórica y los nanotubos de carbono que tienen un área de superficie específica grande, tiene características de capacidad y características de ciclo excelentes. Como resultado, la batería secundaria de litio puede usarse adecuadamente en dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y cámaras digitales, y automóviles eléctricos tales como vehículos híbridos eléctricos (VHE).

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

Ejemplo 1

Después de preparar 1 kg de una mezcla mezclando el 0,4 % en peso de nanotubos de carbono de pared única (TUBALL, OCSiAl) que tienen un área de superficie específica de 1.160 m²/g, el 0,45 % en peso de polivinilpirrolidona (K15, Zhangzhou Huafu Chemical Co., Ltd.) como dispersante polimérico, el 0,15 % en peso de ácido tánico (Sigma-Aldrich Co.) como compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos y agua como disolvente, se trató la mezcla durante 30 minutos a 10.000 rpm usando una mezcladora en línea de alto cizallamiento Verso (Silverson), y luego se trató cuatro veces a una presión de 1.500 bar usando un equipo PICOMAX (homogeneizadora de alta presión) de Micronox para preparar una dispersión de nanotubos de carbono.

Ejemplo 2

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron el 0,375 % en peso de polivinilpirrolidona (K15, Zhangzhou Huafu Chemical Co., Ltd.), como dispersante polimérico y el 0,125 % en peso de ácido tánico (Sigma-Aldrich Co.), como compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos.

Ejemplo 3

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron el 0,54 % en peso de polivinilpirrolidona (K15, Zhangzhou Huafu Chemical Co., Ltd.), como dispersante polimérico y el 0,06 % en peso de ácido tánico (Sigma-Aldrich Co.), como compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos.

Ejemplo 4

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron el 0,4 % en peso de polivinilpirrolidona (K15, Zhangzhou Huafu Chemical Co., Ltd.), como dispersante polimérico y el 0,1 % en peso de ácido tánico (Sigma-Aldrich Co.), como compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos.

Ejemplo 5

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezclaron el 0,1 % en peso de nanotubos de carbono de pared única (ZEON CORPORATION) que tienen un área de superficie específica de 920 m²/g, el 0,1125 % en peso de polivinilpirrolidona (K15, Zhangzhou Huafu Chemical Co., Ltd.) como dispersante polimérico y el 0,0375 % en peso de ácido tánico (Sigma-Aldrich Co.), como compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos.

Ejemplo 6

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron el 0,45 % en peso de polietilenimina (Sigma-Aldrich Co., Mw = 2.000 g/mol), como dispersante polimérico y el 0,15 % en peso de ácido tánico (Sigma-Aldrich Co.), como compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos.

Ejemplo 7

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezclaron el 0,45 % en peso de polivinilpirrolidona (K15, Zhangzhou Huafu Chemical Co., Ltd.), como dispersante polimérico y el 0,15 % en peso de galato de epigallocatequina (Sigma-Aldrich Co.), como compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos.

Ejemplo 8

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó 1 kg de una mezcla mezclando el 0,8 % en peso de nanotubos de carbono de pared única (TUBALL, OCSiAl) que tienen un área de superficie específica de 1.160 m²/g, el 0,9 % en peso de polivinilpirrolidona (K15, Zhangzhou Huafu Chemical Co., Ltd.) como dispersante polimérico, el 0,3 % en peso de ácido tánico (Sigma-Aldrich Co.) como compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos y agua como solvente.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que no se usó ácido tánico y se mezcló el 0,6 % en peso de polivinilpirrolidona en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que no se usó polivinilpirrolidona y se mezcló el 0,6 % en peso de ácido tánico en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezcló el 0,6 % en peso de carboximetil-celulosa (CMC, Daicel Corporation), en lugar de polivinilpirrolidona y ácido tánico, en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó el 0,45 % en peso de carboximetil-celulosa (CMC, Daicel Corporation), en lugar de polivinilpirrolidona, en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 5

Después de prepararse 1 kg de una mezcla mezclando el 4 % en peso de nanotubos de carbono de pared múltiple que tienen un área de superficie específica de 185 m²/g, el 0,8 % en peso de polivinilpirrolidona (K15, Zhangzhou Huafu Chemical Co., Ltd.), y agua como disolvente, se trató la mezcla durante 30 minutos a 10.000 rpm usando una mezcladora en línea de alto cizallamiento Verso (Silverson), y luego se trató cuatro veces a una presión de 1.500 bar usando un equipo PICOMAX (homogeneizadora de alta presión) de Micronox para preparar una dispersión de nanotubos de carbono.

Ejemplo comparativo 6

Después de prepararse 1 kg de una mezcla mezclando el 2 % en peso de nanotubos de carbono de pared múltiple que tienen un área de superficie específica de 370 m²/g, el 0,4 % en peso de polivinilpirrolidona (K15, Zhangzhou Huafu Chemical Co., Ltd.), y agua como disolvente, se trató la mezcla durante 30 minutos a 10.000 rpm usando una mezcladora en línea de alto cizallamiento Verso (Silverson), y luego se trató cuatro veces a una presión de 1.500 bar usando un equipo PICOMAX (homogeneizadora de alta presión) de Micronox para preparar una dispersión de nanotubos de carbono.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de la viscosidad de la dispersión de nanotubos de carbono

Se midieron las viscosidades iniciales de las dispersiones de nanotubos de carbono de los ejemplos 1 a 8 y los ejemplos comparativos 1 a 6, y se midieron de nuevo las viscosidades después de que las dispersiones de nanotubos de carbono se dejaron en reposo a 25 °C durante 1 semana para medir las tasas de aumento de viscosidad. Se calculó la tasa de aumento de viscosidad mediante la siguiente ecuación (1).

Ecuación (1): Tasa de aumento de viscosidad (%) = {(viscosidad medida después de dejar en reposo a 25 °C durante 1 semana – viscosidad inicial)/ viscosidad inicial} x 100

Se presentan los resultados de medición en la tabla 1 a continuación.

Se midió la viscosidad a 25 °C y 1 rpm usando un viscosímetro (viscosímetro TV-22, fabricado por TOKI SANGYO CO., LTD.).

[Tabla 1]

	Nanotubo de carbono		Dispersante polimérico (% en peso)	Compuesto fenólico (% en peso)	Viscosidad (Pa·s)		
	BET (m ² /g)	Cantidad (% en peso)			Inicial	Después de 1 semana	Tasa de aumento (%)
Ejemplo 1	1160	0,4	PVP 0,45	Ácido tánico 0,15	1,42	1,43	0,70
Ejemplo 2	1160	0,4	PVP 0,375	Ácido tánico 0,125	1,86	2,01	8,06
Ejemplo 3	1160	0,4	PVP 0,54	Ácido tánico 0,06	1,80	1,90	5,56
Ejemplo 4	1160	0,4	PVP 0,40	Ácido tánico 0,1	1,55	1,81	16,77
Ejemplo 5	920	0,1	PVP 0,1125	Ácido tánico 0,0375	0,44	0,44	0,00
Ejemplo 6	1160	0,4	Polietilen- imina 0,45	Ácido tánico 0,15	1,91	2,07	8,38
Ejemplo 7	1160	0,4	PVP 0,45	Galato de epigalo- catequina 0,15	1,60	1,82	13,75
Ejemplo 8	1160	0,8	PVP 0,9	Ácido tánico 0,3	10,5	10,5	0,00
Ejemplo comparativo 1	1160	0,4	PVP 0,6	0	13,34	24,95	87,03
Ejemplo comparativo 2	1160	0,4	0	Ácido tánico 0,6	-	-	-
Ejemplo comparativo 3	1160	0,4	CMC 0,6	0	8,45	15,50	83,43
Ejemplo comparativo 4	1160	0,4	CMC 0,45	Ácido tánico 0,15	6,10	11,75	92,62
Ejemplo comparativo 5	185	4,0	PVP 0,8	0	5,80	13,60	134,38
Ejemplo comparativo 6	370	2,0	PVP 0,4	0	9,15	23,50	156,83

5 Tal como se ilustra en la tabla 1, las dispersiones de nanotubos de carbono de los ejemplos 1 a 8 según la presente invención presentaron estabilidades en almacenamiento excelentes debido a bajas tasas de aumento de viscosidad incluso después del almacenamiento durante una semana y también presentaron bajas viscosidades iniciales. En cambio, con respecto a las dispersiones de nanotubos de carbono de los ejemplos comparativos 1 y 3 a 6, puesto que las tasas de aumento de viscosidad después del almacenamiento durante una semana fueron relativamente altas, del 80 % o más, las estabilidades en almacenamiento fueron bajas.

Puesto que se produjo aglomeración en la dispersión de nanotubos de carbono del ejemplo comparativo 2, no fue posible medir la viscosidad.

15 Ejemplo 11

Se preparó una composición de suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos del 44 % en peso) mezclando un material activo de electrodo negativo (razón en peso de grafito : SiO = 85:15), un aglutinante de caucho de estireno-butadieno (SBR), carboximetil-celulosa (CMC), y la dispersión de nanotubos de carbono preparada en el ejemplo 1 en agua de tal manera que la razón en peso del material activo de electrodo negativo : los nanotubos de carbono : la PVP : el ácido tánico : la CMC : el aglutinante de SBR fue de 98 : 0,05 : 0,05625 : 0,01875 : 0,925 : 0,95. Se recubrió un colector de electrodo negativo de 15 µm de grosor (película delgada de Cu) con la composición de suspensión de electrodo negativo, se secó y se prensó con rodillos para preparar un electrodo negativo.

25 (Preparación de electrodo positivo)

Se mezclaron un material activo de electrodo positivo (NCM 811), un agente conductor (negro de carbono) y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno), PVDF) en N-metil-2-pirrolidona (NMP) en una razón en peso de 97,08:1,6:1,32 para preparar una composición de suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 70 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 25 µm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de material activo de electrodo positivo, se secó y se prensó con rodillos para preparar un electrodo

positivo.

(Preparación de batería secundaria)

- 5 Después de prepararse un conjunto de electrodos mediante un método convencional de apilar secuencialmente una película porosa de polietileno con el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados tal como se describió anteriormente, se colocó el conjunto de electrodos en una caja de batería secundaria de tipo bolsa, y se inyectó el electrolito no acuoso preparado anteriormente en la misma para preparar una batería secundaria de litio.

10 Ejemplo 12

Se prepararon un electrodo positivo, un electrodo negativo y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 11 excepto que se usó la dispersión de nanotubos de carbono preparada en el ejemplo 5, en lugar de la dispersión de nanotubos de carbono preparada en el ejemplo 1.

15 Ejemplo comparativo 7

Se prepararon un electrodo positivo, un electrodo negativo y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 11 excepto que se usó la dispersión de nanotubos de carbono preparada en el ejemplo comparativo 5, en lugar de la dispersión de nanotubos de carbono preparada en el ejemplo 1.

20 Ejemplo comparativo 8

Se prepararon un electrodo positivo, un electrodo negativo y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 11 excepto que se usó la dispersión de nanotubos de carbono preparada en el ejemplo comparativo 6, en lugar de la dispersión de nanotubos de carbono preparada en el ejemplo 1.

25 Ejemplo experimental 2

30 Se configuraron como un ciclo la carga de cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 11 y 12 y los ejemplos comparativos 7 y 8, a 1 C hasta 4,2 V en condiciones de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 25 °C y luego la descarga de cada batería secundaria de litio a una corriente constante (CC) de 1 C hasta 2,0 V, y se realizaron 100 ciclos de carga y descarga para medir la retención de capacidad.

35 En este caso, se calculó la retención de capacidad según la siguiente ecuación (1), y se presentan los resultados de medición en la [Tabla 2] a continuación.

Ecuación (1): Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después de 100 ciclos / capacidad de descarga después de un ciclo) x 100

40 [Tabla 2]

	Retención de capacidad (%)
Ejemplo 11	91,7
Ejemplo 12	89,4
Ejemplo comparativo 7	79,7
Ejemplo comparativo 8	81,1

45 Tal como se ilustra en la tabla 2, las baterías secundarias de litio de los ejemplos 11 y 12 que usaron, respectivamente, las dispersiones de nanotubos de carbono de los ejemplos 1 y 5 de la presente invención tuvieron características de ciclo significativamente mejores que las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 7 y 8 que usaron, respectivamente, las dispersiones de nanotubos de carbono de los ejemplos comparativos 5 y 6 que contienen los nanotubos de carbono de pared múltiple con una baja área de superficie específica.

50

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de nanotubos de carbono que comprende nanotubos de carbono (CNT) que tienen un área de superficie específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de 800 m²/g o más, un dispersante y un disolvente a base de agua,
 en la que el dispersante comprende un dispersante polimérico que contiene una amina y un compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos,
 en la que el dispersante polimérico comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, poli(hidrazida de ácido acrílico), poli-N-vinil-5-metoxazolidona, N-alquil-poliimina, N-acetil-poliimina, poli(acrilamida, bromhidrato de poli-L-lisina, cloruro de bencil-dodecil-dimetilamonio y polietilenimina, y
 en la que el compuesto fenólico que contiene dos o más anillos aromáticos comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en baicalina, luteolina, taxifolina, miricetina, quercetina, rutina, catequina, galato de epigallocatequina, buteína, piceatanol y ácido tánico.
2. Dispersión de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, en la que el nanotubo de carbono es un nanotubo de carbono de pared única, un nanotubo de carbono de pared doble o una combinación de los mismos.
3. Dispersión de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, en la que los nanotubos de carbono se incluyen en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la dispersión de nanotubos de carbono.
4. Dispersión de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, en la que el dispersante se incluye en una cantidad de 10 partes en peso a 2.000 partes en peso basado en 100 partes en peso de los nanotubos de carbono.
5. Dispersión de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, en la que el compuesto fenólico se incluye en una cantidad de 1 parte en peso a 100 partes en peso basado en 100 partes en peso del dispersante polimérico que contiene una amina.
6. Dispersión de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, en la que el compuesto fenólico comprende al menos una estructura seleccionada del grupo que consiste en una estructura fenólica, una estructura de catecol, una estructura de galol y una estructura de naftol en al menos uno de los anillos aromáticos.
7. Dispersión de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, en la que el compuesto fenólico no comprende una estructura en la que tres o más anillos aromáticos están condensados en una estructura molecular.
8. Dispersión de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, en la que la dispersión de nanotubos de carbono tiene una tasa de aumento de viscosidad representada por la ecuación (1) del 80 % o menos
 Ecuación (1): Tasa de aumento de viscosidad (%) = ((viscosidad medida después de dejar en reposo a 25 °C durante 1 semana – viscosidad inicial)/ viscosidad inicial) x 100
9. Dispersión de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, en la que la dispersión de nanotubos de carbono tiene una viscosidad inicial, que se mide a 25 °C y 1 rpm, de 0,1 Pa·s a 12 Pa·s.
10. Composición de suspensión de electrodo negativo que comprende la dispersión de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, un material activo de electrodo negativo a base de silicio y un aglutinante.
11. Electrodo negativo que comprende una capa de material activo de electrodo negativo formada por la composición de suspensión de electrodo negativo según la reivindicación 10.
12. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo según la reivindicación 11.