

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 990 238**

(51) Int. Cl.:

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

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2020 PCT/KR2020/013286**
(87) Fecha y número de publicación internacional: **08.04.2021 WO21066495**
(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2020 E 20871007 (9)**
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024 EP 3982440**

(54) Título: **Electrodo y batería secundaria que comprende el mismo**

(30) Prioridad:

04.10.2019 KR 20190123301

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**YUN, HYUN WOONG;
KIM, YONG JUN;
CHOI, SOON HYUNG;
KIM, TAE GON y
HAH, HOE JIN**

(74) Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 990 238 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrodo y batería secundaria que comprende el mismo

5 Campo técnico

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

Técnica anterior

10 La demanda de baterías como fuente de energía ha aumentado significativamente a medida que el desarrollo tecnológico y la demanda con respecto a los dispositivos móviles han aumentado recientemente y, por tanto, se han llevado a cabo diversas investigaciones sobre baterías capaces de satisfacer diversas necesidades. Particularmente, como fuente de energía para tales dispositivos, se han llevado a cabo activamente investigaciones sobre baterías secundarias de litio que tengan excelentes características de vida útil y ciclo, así como alta densidad de energía.

15 Una batería secundaria de litio significa una batería en la que un electrolito no acuoso que contiene iones de litio está incluido en un conjunto de electrodos positivos que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

20 Una batería secundaria de litio significa una batería en la que un electrolito no acuoso que contiene iones de litio está incluido en un conjunto de electrodos positivos que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

Mientras tanto, dado que la conductividad del electrodo puede no estar asegurada únicamente por el material activo de electrodo, tal como un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo, la resistencia de la batería puede ser excesivamente alta y, por tanto, el electrodo normalmente incluye además un agente conductor. Normalmente, se ha usado principalmente un agente conductor de tipo puntual, tal como negro de carbono, y también se ha usado un agente conductor lineal, como nanotubos de carbono y nanofibras de carbono, para mejorar la capacidad de la batería mejorando adicionalmente la conductividad.

25 Una batería secundaria de litio significa una batería en la que un electrolito no acuoso que contiene iones de litio está incluido en un conjunto de electrodos positivos que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

30 Un nanotubo de carbono de pared simple es uno de los agentes conductores lineales, y la conductividad en una capa de material activo de electrodo mejora debido a su forma delgada y alargada. Por tanto, convencionalmente, el nanotubo de carbono de pared simple se dispersó completamente para preparar una dispersión que contiene unidades de nanotubos de carbono de pared simple en la que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple están presentes en una sola hebra, luego se preparó una suspensión de electrodo a través de la dispersión y se preparó una capa de material activo de electrodo a través de la suspensión de electrodo. Por consiguiente, el nanotubo de carbono de pared simple está presente en la capa de material activo de electrodo en una unidad (una sola hebra). Sin embargo, cuando se repiten la carga y descarga de la batería, la superficie de la unidad de nanotubos de carbono de pared simple se daña o la unidad de nanotubos de carbono de pared simple se rompe (finalmente una longitud de 1-3 µm) y, por tanto, existe una limitación en el sentido de que es difícil mantener una red conductora en la capa de material activo de electrodo. Por consiguiente, la red conductora se bloquea o se reduce, lo que degrada la densidad de energía y las características de vida útil de la batería y aumenta la resistencia de la batería.

35 Una batería secundaria de litio significa una batería en la que un electrolito no acuoso que contiene iones de litio está incluido en un conjunto de electrodos positivos que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

40 Una batería secundaria de litio significa una batería en la que un electrolito no acuoso que contiene iones de litio está incluido en un conjunto de electrodos positivos que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

45 Para ello, existe un método de uso de nanotubos de carbono de pared múltiple con el fin de garantizar la conductividad a pesar del daño superficial del nanotubo de carbono. Sin embargo, los nanotubos de carbono de pared múltiple se cortan en una longitud excesivamente corta durante la preparación de una dispersión debido a la estructura que se forma al crecer en un nodo y, por tanto, existe una limitación para mejorar la conductividad del electrodo.

50 Una batería secundaria de litio significa una batería en la que un electrolito no acuoso que contiene iones de litio está incluido en un conjunto de electrodos positivos que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

55 Una batería secundaria de litio significa una batería en la que un electrolito no acuoso que contiene iones de litio está incluido en un conjunto de electrodos positivos que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

60 Una batería secundaria de litio significa una batería en la que un electrolito no acuoso que contiene iones de litio está incluido en un conjunto de electrodos positivos que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

65 Una batería secundaria de litio significa una batería en la que un electrolito no acuoso que contiene iones de litio está incluido en un conjunto de electrodos positivos que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

Divulgación de la invención

Problema técnico

65 Una batería secundaria de litio significa una batería en la que un electrolito no acuoso que contiene iones de litio está incluido en un conjunto de electrodos positivos que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar los iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

la batería.

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

5 Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo que incluye una capa de material activo de electrodo, incluyendo la capa de material activo de electrodo un material activo de electrodo y un agente conductor, incluyendo el agente conductor un agente conductor de tipo puntual, que es negro de carbono, y estructuras de nanotubos de carbono en las que se unen entre sí una al lado de la otra de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple, en el que las estructuras de nanotubos de carbono tienen una longitud promedio de 1 µm a 500 µm, las estructuras de nanotubos de carbono están contenidas en la capa de material activo de electrodo en una cantidad del 0,01 % en peso al 5,0 % en peso, y la razón en peso del negro de carbono con respecto a las estructuras de nanotubos de carbono es de 9:1 a 1:9.

15 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria que incluye el electrodo.

Efectos ventajosos

20 Un electrodo según la presente invención incluye estructuras de nanotubos de carbono en las que se unen entre sí de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple, y de ese modo puede mantenerse una red conductora sin problemas incluso en el procedimiento de carga y descarga de una batería. Por consiguiente, la resistencia del electrodo puede mantenerse a un nivel bajo, pueden mejorarse la densidad de energía y las características de vida útil de la batería y puede reducirse la resistencia de la batería. Además, dado que las estructuras de nanotubos de carbono están presentes en el electrodo en forma de cuerda larga, incluso aunque la batería se cargue y descargue continuamente, puede suprimirse la disminución de la conductividad debido al daño de las estructuras de nanotubos de carbono y puede formarse una red conductora larga. Además, dado que el agente conductor de tipo puntual incluido en el electrodo contribuye a la formación de una red conductora corta, puede formarse una red conductora de manera uniforme sobre todo el electrodo debido al uso de una combinación del agente conductor de tipo puntual y las estructuras de nanotubos de carbono. Por consiguiente, las características de vida útil de la batería pueden mejorarse adicionalmente y puede reducirse el contenido del agente conductor para mejorar la densidad de energía de la batería y reducir adicionalmente la resistencia de la batería. Además, el agente conductor de tipo puntual puede dispersar, por todo el electrodo, electrones en el electrodo y, de esta manera, puede suprimirse la ignición debido a un fenómeno en el que los electrones se localizan en las estructuras de nanotubos de carbono.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura 1 son fotografías de SEM de (A) unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple que se usan en los ejemplos comparativos y (B) y (C) estructuras de nanotubos de carbono que se usan en los ejemplos de la presente invención.

45 La figura 2 son fotografías de TEM de (A) estructuras de nanotubos de carbono que se usan en los ejemplos de la presente invención y (B) unidades de nanotubos de carbono de pared simple que se usan en los ejemplos comparativos.

La figura 3 son fotografías de SEM de un electrodo en el ejemplo 1 de la presente invención.

50 La figura 4 son fotografías de SEM de un electrodo en el ejemplo comparativo 1 de la presente invención.

55 La figura 5 son fotografías de SEM de un electrodo en el ejemplo comparativo 2 de la presente invención.

La figura 6 son fotografías de SEM de un electrodo en el ejemplo comparativo 3 de la presente invención.

55 Modo para llevar a cabo la invención

60 Se entenderá que, cuando se usan en esta memoria descriptiva, los términos "incluir", "comprender" o "tener" especifican la presencia de características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos establecidos, 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 "área superficial específica" se mide mediante un método BET, en el que, particularmente, el área superficial 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.

65 En la presente memoria descriptiva, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede definirse como un diámetro de

- partícula en un volumen acumulativo del 50 % en una curva de distribución de tamaño de partícula. El diámetro promedio de partícula (D_{50}), por ejemplo, puede medirse usando un método de difracción láser. El método de difracción láser generalmente puede medir un diámetro de partícula que oscila entre un nivel submicrónico y unos pocos mm y puede obtener resultados altamente repetibles y de alta resolución.
- 5 En la presente invención, una unidad de nanotubos de carbono de pared simple significa una unidad tubular que tiene una sola pared compuesta por átomos de carbono, y una unidad de nanotubos de carbono de pared múltiple significa una unidad tubular que tiene paredes múltiples compuestas por átomos de carbono en un tubo.
- 10 A continuación en el presente documento se describirá en detalle la presente invención.
- Electrodo
- 15 El electrodo puede ser un electrodo positivo o un electrodo negativo. Cuando el electrodo es un electrodo positivo, una capa de material activo de electrodo incluida en el electrodo positivo es una capa de material activo de electrodo positivo, y un material activo de electrodo de la capa de material activo de electrodo positivo es un material activo de electrodo positivo. Cuando el electrodo es un electrodo negativo, una capa de material activo de electrodo incluida en el electrodo negativo es una capa de material activo de electrodo negativo, y un material activo de electrodo del electrodo negativo se denomina material activo de electrodo negativo.
- 20 20 El electrodo positivo puede incluir además un colector de electrodo positivo y, en este caso, la capa de material activo de electrodo positivo puede estar dispuesta sobre una superficie o ambas superficies del colector de electrodo positivo.
- 25 25 El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que el material del colector de electrodo positivo tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, pueden usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, una aleación de los mismos, los mismos que tengan una superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata o similares, carbono sinterizado, etc.
- 30 30 El colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas en la superficie del colector de electrodo positivo 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 una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido y similares.
- 35 35 El material activo de electrodo positivo puede ser un material activo de electrodo positivo comúnmente usado en la técnica, y un tipo del mismo no está particularmente limitado.
- 40 40 Por ejemplo, puede usarse al menos un metal, tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio, y un óxido de litio que contenga litio, como material activo de electrodo positivo. Más particularmente, el óxido de litio puede incluir un óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O , etc.), un óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_1}\text{Mn}_{Y_1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_1 < 1$), $\text{LiNi}_{z_1}\text{Mn}_{2-z_1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z_1 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_2}\text{Co}_{Y_2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_2 < 1$), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y_3}\text{Mn}_{Y_3}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_3 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_2}\text{Co}_{Z_2}\text{O}_4$ (donde $0 < Z_2 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{1-Co_{Q1}}\text{Mn}_{R1})\text{O}_2$ (donde $0 < P_1 < 1$, $0 < Q_1 < 1$, $0 < R_1 < 1$ y $P_1+Q_1+R_1=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{P_2}\text{Co}_{Q_2}\text{Mn}_{R2})\text{O}_4$ (donde $0 < P_2 < 2$, $0 < Q_2 < 2$, $0 < R_2 < 2$ y $P_2+Q_2+R_2=2$), etc.), o un óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso-otro óxido de metal (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{P_3}\text{Co}_{Q_3}\text{Mn}_{R_3}\text{M}^1)\text{O}_2$ (donde M^1 se selecciona del grupo que consiste en Al, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Ta, Nb, Mg, B, W y Mo, y P_3 , Q_3 , R_3 y S son fracciones atómicas de cada elemento independiente, donde $0 < P_3 < 1$, $0 < Q_3 < 1$, $0 < R_3 < 1$, $0 < S < 1$ y $P_3+Q_3+R_3+S=1$), etc.), y pueden estar incluido uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.
- 45 50 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 70 % en peso al 99,5 % en peso, preferiblemente, del 80 % en peso al 99 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando la cantidad de material activo de electrodo positivo satisface el intervalo anterior, pueden lograrse una excelente densidad de energía, adhesión del electrodo positivo y conductividad eléctrica.
- 55 60 El electrodo negativo puede incluir además un colector de electrodo negativo y, en este caso, la capa de material activo de electrodo negativo puede estar dispuesta sobre una superficie o ambas superficies del colector de electrodo negativo.
- 65 65 El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que el material del colector de electrodo negativo tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, pueden usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, una aleación de los mismos, los mismos que tengan una superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata o similares, carbono sinterizado, etc.

- El colector de electrodo negativo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de electrodo negativo 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 una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido y similares.
- 5
- El material activo de electrodo negativo puede ser un material activo de electrodo negativo comúnmente usado en la técnica, y un tipo del mismo no está particularmente limitado.
- 10 El material activo de electrodo negativo puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibras de carbono grafitizadas y carbono amorfo; polvo de aleación de litio y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en sodio, potasio, rubidio, cesio, francio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, radio, aluminio, germanio y estaño; un material activo a base de silicio tal como Si, SiO_v ($0 < v < 2$); un material activo a base de estaño tal como SnO_2 ; un óxido de litio y titanio; y polvo de metal de litio. En algunos casos, el material activo de electrodo negativo puede incluir una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie del mismo.
- 15
- El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 70 % en peso al 99,5 % en peso y, preferiblemente, del 80 % en peso al 99 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. Cuando la cantidad de material activo de electrodo negativo satisface el intervalo anterior, pueden lograrse excelente densidad de energía, adhesión del electrodo y conductividad eléctrica.
- 20
- (1) Agente conductor de tipo puntual
- 25 El agente conductor de tipo puntual sirve para ser dispuesto entre los materiales activos de electrodo para formar así una ruta conductora entre los materiales activos de electrodo adyacentes.
- 30 El agente conductor de tipo puntual puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 1 nm a 500 nm, particularmente de 10 nm a 250 nm, y más particularmente de 20 nm a 200 nm. En el caso en el que se satisface el intervalo anterior, la conductividad del electrodo puede mejorarse debido al alto grado de grafitización del agente conductor de tipo puntual.
- 35 El agente conductor de tipo puntual es el negro de carbono. El negro de carbono puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico. El negro de carbono puede dispersarse fácilmente por todo el electrodo para ayudar a que los electrones se dispersen uniformemente, mejorando así la conductividad del electrodo.
- 40 El agente conductor de tipo puntual puede estar contenido en la capa de material activo de electrodo en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, particularmente del 0,01 % en peso al 1 % en peso, y más particularmente del 0,05 % en peso al 0,5 % en peso. En el caso en el que se satisface el intervalo anterior, el negro de carbono puede dispersarse fácilmente por todo el electrodo para permitir que los electrones se dispersen uniformemente, mejorando así la conductividad del electrodo.
- 45
- (2) Estructuras de nanotubos de carbono
- 50 Se unen una al lado de la otra de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple en las estructuras de nanotubos de carbono. Más específicamente, teniendo en cuenta la durabilidad y la red conductora del electrodo, es preferible que se unen entre sí de 2 a 4.500, más preferiblemente de 50 a 4.000, y más preferiblemente de 1.000 a 4.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple.
- 55 En las estructuras de nanotubos de carbono, las unidades de nanotubos de carbono de pared simple se disponen una al lado de la otra y se unen (estructura cilíndrica en la que los ejes largos de las unidades se unen en paralelo entre sí para tener flexibilidad). Las estructuras de nanotubos de carbono pueden conectarse entre sí para representar una estructura de red en el electrodo.
- 60 Los electrodos convencionales que incluyen nanotubos de carbono generalmente se preparan dispersando nanotubos de carbono de tipo haz o de tipo enredado (forma en la que se unen entre sí o se entrelazan las unidades de nanotubos de carbono de pared simple o las unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple) en un medio de dispersión para preparar una dispersión de agente conductor y luego usar la dispersión de agente conductor. En este caso, los nanotubos de carbono se dispersan completamente en la dispersión de agente conductor convencional para existir como una dispersión de agente conductor en la que se dispersan unidades de nanotubos de carbono en forma de una sola hebra. En la dispersión de agente conductor convencional, las unidades de nanotubos de carbono se cortan fácilmente mediante un procedimiento de dispersión excesiva, de modo que las unidades de nanotubos de carbono tienen una longitud más corta que una longitud inicial. Además, las unidades de nanotubos de carbono pueden cortarse fácilmente en un procedimiento de laminado del electrodo, y ocurre una limitación adicional en la que las unidades de nanotubos de carbono (particularmente, las unidades de nanotubos de
- 65

carbono de pared simple) se cortan o la superficie de las mismas se daña por un cambio de volumen excesivo del material activo de electrodo durante el funcionamiento de la batería. Por consiguiente, dado que la conductividad del electrodo se deteriora, existe una limitación en el sentido de que se deterioran las características de vida útil de la batería. Además, con respecto a la unidad de nanotubos de carbono de pared múltiple, los defectos estructurales son altos debido a un mecanismo de crecimiento de nodos (no es una forma lineal suave, sino que los nodos están presentes debido a defectos generados durante un procedimiento de crecimiento). Por tanto, durante el procedimiento de dispersión, las unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple se cortan más fácilmente (véase (A) de la figura 1), y es probable que las unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple cortadas cortas se agreguen entre sí a través del apilamiento π - π basándose en la estructura de enlace de la superficie de carbono (sp^2) de la unidad. Por consiguiente, es difícil que las unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple se dispersen y estén presentes de manera más uniforme en una suspensión de electrodo.

Alternativamente, con respecto a las estructuras de nanotubos de carbono incluidas en el electrodo de la presente invención, dado que están en forma de cuerdas en las que se disponen y unen una al lado de la otra de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple, que mantienen una alta cristalinidad relativamente sin defectos estructurales (véase (B) y (C) de la figura 1, y (A) de la figura 2), sus longitudes pueden mantenerse bien sin cortarse incluso por el cambio de volumen del material activo de electrodo y, por tanto, puede mantenerse la conductividad del electrodo. Además, dado que la conductividad del electrodo aumenta debido a la alta conductividad de las unidades de nanotubos de carbono de pared simple que tienen alta cristalinidad, la resistencia del electrodo puede reducirse, las características de vida útil de la batería pueden mejorarse y la resistencia de la batería puede reducirse. Además, dado que las estructuras de nanotubos de carbono pueden conectarse entre sí para tener una estructura de red en el electrodo, puede evitarse la aparición de grietas suprimiendo el cambio de volumen excesivo del material activo de electrodo y, simultáneamente, puede asegurarse una red conductora fuerte. Además, incluso si se producen grietas en el material activo de electrodo, dado que las estructuras de nanotubos de carbono conectan el material activo de electrodo mientras cruzan la grieta, puede mantenerse la red conductora. Además, dado que las estructuras de nanotubos de carbono no se rompen fácilmente y pueden mantener su forma larga, la red conductora puede fortalecerse en toda la capa de material activo de electrodo. Además, puede suprimirse la exfoliación del material activo de electrodo para mejorar significativamente la adhesión del electrodo. Además, dado que el contenido de agente conductor en el electrodo puede reducirse mientras se asegura una conductividad adecuada del electrodo, puede mejorarse la densidad de energía de la batería.

En particular, en vista del uso combinado con el agente conductor de tipo puntual, el agente conductor de tipo puntual se dispone principalmente entre los materiales activos de electrodo para formar una ruta conductora entre los materiales activos de electrodo adyacentes y, de este modo, contribuye a asegurar la conductividad de la longitud corta. En este punto, las estructuras de nanotubos de carbono pueden contribuir a asegurar la conductividad de la longitud larga a través de una longitud larga y una estructura de red. Por tanto, puede formarse una red conductora uniforme a lo largo de la capa de material activo de electrodo.

En las estructuras de nanotubos de carbono, las unidades de nanotubos de carbono de pared simple pueden tener un diámetro promedio de 0,5 nm a 5 nm y, particularmente, de 1 nm a 5 nm. En el caso en el que se satisface el diámetro promedio, se produce un efecto de maximización de la conductividad en el electrodo incluso con una cantidad extremadamente pequeña del agente conductor. El diámetro promedio corresponde a un valor promedio de los diámetros de las 100 primeras unidades de nanotubos de carbono de pared simple que tienen un diámetro promedio grande y las 100 últimas unidades de nanotubos de carbono de pared simple cuando se observa el electrodo fabricado por medio de un TEM.

En las estructuras de nanotubos de carbono, las unidades de nanotubos de carbono de pared simple pueden tener una longitud promedio de 1 μ m a 100 μ m y, particularmente, de 5 μ m a 50 μ m. En el caso en el que se satisface la longitud promedio, dado que puede formarse una trayectoria conductora larga para la conexión conductora entre las partículas de material activo de electrodo y puede formarse una estructura de red única, existe un efecto de maximización de la conductividad en el electrodo incluso con una cantidad extremadamente pequeña del agente conductor. La longitud promedio corresponde a un valor promedio de las longitudes de las 100 primeras unidades de nanotubos de carbono de pared simple que tienen una longitud larga y las 100 últimas unidades de nanotubos de carbono de pared simple cuando se observa el electrodo fabricado por medio de un TEM.

Las unidades de nanotubos de carbono de pared simple pueden tener un área superficial específica de 500 m^2/g a 1.000 m^2/g , y particularmente, de 600 m^2/g a 800 m^2/g . Cuando se satisface el intervalo anterior, dado que la trayectoria conductora en el electrodo puede asegurarse sin problemas debido a la gran área superficial específica, existe un efecto de maximización de la conductividad en el electrodo incluso con una cantidad extremadamente pequeña del agente conductor. El área superficial específica de las unidades de nanotubos de carbono de pared simple 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.

Las estructuras de nanotubos de carbono pueden tener un diámetro promedio de 2 nm a 200 nm, particularmente de 5 nm a 180 nm, y más particularmente de 125 nm a 170 nm. Cuando se satisface el intervalo anterior, dado que es eficaz para formar la estructura de red conductora y es ventajoso para la conexión entre las partículas de material

activo, puede lograrse una excelente conductividad eléctrica. El diámetro promedio corresponde a un valor promedio de los diámetros de las 100 primeras estructuras de nanotubos de carbono que tienen un diámetro grande y de las 100 últimas estructuras de nanotubos de carbono cuando se observa el electrodo fabricado por medio de un SEM.

- 5 Las estructuras de nanotubos de carbono pueden tener una longitud promedio de 1 μm a 500 μm , particularmente de 5 μm a 100 μm , y más particularmente de 15 μm a 35 μm . Cuando se satisface el intervalo anterior, dado que es eficaz para formar la estructura de red conductora y es ventajoso para la conexión entre las partículas de material activo de electrodo, puede lograrse una excelente conductividad eléctrica. La longitud promedio corresponde a un valor promedio de las longitudes de las 100 primeras estructuras de nanotubos de carbono que tienen una longitud promedio grande y las 100 últimas estructuras de nanotubos de carbono cuando se observa el electrodo preparado por medio de un SEM.

Las estructuras de nanotubos de carbono pueden estar contenidas en la capa de material activo de electrodo en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, particularmente del 0,01 % en peso al 0,5 % en peso, y más particularmente del 0,01 % en peso al 0,15 % en peso. Cuando se satisface el intervalo anterior, dado que puede asegurarse la trayectoria conductora del electrodo, pueden mejorarse las características de vida útil de la batería mientras que la resistencia del electrodo se mantiene a un nivel bajo. En el caso en el que los nanotubos de carbono de tipo haz se dispersan completamente (como método de dispersión general, la dispersión se realiza de modo que las hebras individuales de las unidades de nanotubos de carbono se separan entre sí tanto como sea posible) durante la preparación de la dispersión de agente conductor, la estructura de nanotubos de carbono no se forma o, incluso si la estructura de nanotubos de carbono se forma de manera no intencional, la estructura de nanotubos de carbono se forma en una cantidad muy pequeña (por ejemplo, el 0,0005 % en peso). Es decir, el intervalo de cantidad mencionado anteriormente nunca podrá lograrse mediante un método general. Dado que las estructuras de nanotubos de carbono tienen una forma en la que se disponen y unen una al lado de la otra de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple, las estructuras de nanotubos de carbono no pueden cortarse y mantener bien en longitud incluso durante un cambio de volumen del material activo de electrodo. Por tanto, la conductividad del electrodo puede mantenerse y la conductividad del electrodo puede asegurarse sin problemas debido a la alta conductividad de las unidades de nanotubos de carbono de pared simple. Por consiguiente, las características de vida útil de la batería pueden ser excelentes incluso si el contenido de estructuras de nanotubos de carbono en el electrodo es bajo.

En algunos casos, las unidades de nanotubos de carbono de pared simple pueden tratarse en superficie mediante un tratamiento de oxidación o un tratamiento de nitruración para mejorar la afinidad con un dispersante.

- 35 Las estructuras de nanotubos de carbono pueden estar presentes en una forma que cubra un área del 50 % o menos de la superficie de los materiales activos de electrodo, particularmente del 30 % o menos, y más particularmente del 20 % o menos, por ejemplo, pueden estar presentes en una forma que cubra un área del 10 % al 20 %. Si las estructuras de nanotubos de carbono se recubren sobre el material activo de electrodo mediante un procedimiento específico, las estructuras de nanotubos de carbono en la capa de material activo de electrodo pueden estar presentes en un estado de cubrir la mayor parte de la superficie del material activo de electrodo y, por tanto, no puede satisfacerse el intervalo anterior. En la presente invención, mientras que no se unen las estructuras de nanotubos de carbono a los materiales activos de electrodo, se forma una suspensión de electrodo para preparar la capa de material activo de electrodo y, por tanto, las estructuras de nanotubos de carbono pueden distribuirse uniformemente en la capa de material activo de electrodo. Por tanto, dado que se reduce el fenómeno de que la mayoría de las estructuras de nanotubos de carbono cubren la superficie de los materiales activos de electrodo, las estructuras de nanotubos de carbono pueden estar presentes en una forma que cubra un área del 50 % o menos de la superficie de los materiales activos de electrodo. Además, la razón por la cual las estructuras de nanotubos de carbono pueden construir sin problemas la red conductora en la capa de material activo de electrodo sin ser recubiertas con la capa de material activo de electrodo es porque las condiciones (por ejemplo, condiciones de mezclado, condiciones de dispersión, etc.) de preparación de una dispersión que contiene las estructuras de nanotubos de carbono se ajustan con precisión y, por tanto, puede usarse la dispersión en la que las estructuras de nanotubos de carbono están bien dispersas. El intervalo anterior puede confirmarse mediante un programa de análisis de imágenes tal como Amazon Rekognition o IX image analyxer.
- 55 La razón en peso del agente conductor de tipo puntual con respecto a las estructuras de nanotubos de carbono está en un intervalo de 9:1 a 1:9, particularmente de 8:2 a 2:8, y más particularmente de 7,8:2,2 a 2,2:7,8. En el caso en el que se satisface el intervalo anterior, puede mejorarse la salida de la batería y su densidad de energía puede ser alta. Además, esto puede ser óptimo en cuanto a dispersabilidad del agente conductor de tipo puntual y las estructuras de nanotubos de carbono.
- 60 La capa de material activo de electrodo puede incluir además un aglutinante. El aglutinante sirve para asegurar la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo o entre el material activo de electrodo y el colector de corriente, pudiendo usarse aglutinantes comunes usados en la técnica, y no estando particularmente limitado un tipo de los mismos. El aglutinante, por ejemplo, puede incluir polí(fluoruro de vinilideno), un copolímero de polí(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), polí(alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un

- polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, carboximetilcelulosa (CMC), un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado o varios copolímeros de los mismos, y puede usarse uno solo o una mezcla de dos o más de los mismos. Cuando el aglutinante incluye el polífluoruro de vinilideno, el polífluoruro de vinilideno) usado como aglutinante puede tener un peso molecular promedio en peso de 800.000 g/mol o más, y particularmente, de 800.000 g/mol a 1.000.000 g/mol.
- El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, y preferiblemente, del 0,1 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo. En el caso en el que el contenido del aglutinante satisface el intervalo anterior, puede lograrse una excelente adhesión del electrodo mientras se minimiza un aumento en la resistencia del electrodo.
- La capa de material activo de electrodo puede incluir un dispersante. El dispersante puede incluir al menos uno cualquiera entre polífluoruro de vinilideno) y carboximetilcelulosa. El polífluoruro de vinilideno) y la carboximetilcelulosa sirven para ayudar a la dispersión de nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz o de tipo enredado en la dispersión de agente conductor usada en la fabricación del electrodo, y pueden estar contenidos en el electrodo a medida que se prepara la suspensión de electrodo en la dispersión de agente conductor. El polífluoruro de vinilideno) puede incluir un polífluoruro de vinilideno) modificado que tenga un grupo éster, un grupo carboxilo, etc. sobre la superficie del mismo, y en este caso, puede facilitarse adicionalmente la dispersión de los nanotubos de carbono de tipo haz.
- El polífluoruro de vinilideno) que puede estar contenido como dispersante puede tener un peso molecular promedio en peso de 100.000 g/mol a 750.000 g/mol y, particularmente, de 400.000 g/mol a 700.000 g/mol. Cuando se satisface el intervalo anterior, mientras la viscosidad es baja, las unidades de nanotubos de carbono de pared simple en la estructura de nanotubos de carbono pueden unirse fuertemente entre sí y, simultáneamente, las estructuras de nanotubos de carbono pueden dispersarse uniformemente en la dispersión. De esta manera puede mejorarse adicionalmente la conductividad en el electrodo.
- Método para fabricar electrodo
- A continuación, se describirá un método para fabricar un electrodo de la presente invención.
- El método para fabricar el electrodo de la presente invención puede incluir las etapas de preparar una dispersión de agente conductor de tipo puntual y una dispersión de estructura de nanotubos de carbono (S1), y formar una suspensión de electrodo que incluye la dispersión de agente conductor de tipo puntual, la dispersión de estructura de nanotubos de carbono y un material activo de electrodo (S2).
- (1) Etapa para preparar la dispersión de agente conductor de tipo puntual y la dispersión de estructura de nanotubos de carbono (S1)
- 1) Preparación de dispersión de agente conductor de tipo puntual
- Después de preparar una disolución mixta que contiene el agente conductor de tipo puntual de la realización descrita anteriormente, un medio de dispersión y un dispersante, la dispersión de agente conductor de tipo puntual puede prepararse por medio de un método tal como un homogeneizador, un molino de perlas, un molino de bolas, un molino de canasta, un molino de atrición, un agitador universal, una mezcladora transparente, un molino de púas, un mezclador TK y una dispersión ultrasónica. El medio de dispersión y el dispersante pueden ser los mismos que los usados en la preparación de la dispersión de unidades de nanotubos de carbono de pared simple que se describirá a continuación y, por tanto, se describirá a continuación.
- 2) Preparación de la dispersión de estructura de nanotubos de carbono
- La preparación de la dispersión de unidades de nanotubos de carbono puede incluir las etapas de preparar una disolución mixta que contiene un medio de dispersión, un dispersante y nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz (un cuerpo unido o un agregado de nanotubos de carbono de pared simple) (S1-1); y dispersar los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz aplicando una fuerza de cizallamiento a la disolución mixta para formar estructuras de nanotubos de carbono en las que se unen una al lado de la otra de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple (S1-2).
- En la etapa S1-1, la disolución mixta puede prepararse añadiendo los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz y el dispersante al medio de dispersión. En el nanotubo de carbono de pared simple de tipo haz, las unidades de nanotubos de carbono de pared simple descritas anteriormente están unidas para estar presentes en forma de un haz, en el que el nanotubo de carbono de pared simple de tipo haz incluye habitualmente 2 o más, sustancialmente 500 o más, por ejemplo, 5.000 o más unidades de nanotubos de carbono de pared simple.
- El nanotubo de carbono de pared simple de tipo haz puede tener un área superficial específica de 500 m²/g a 1.000 m²/g, y particularmente, de 600 m²/g a 800 m²/g. Cuando se satisface el intervalo anterior, dado que la

trayectoria conductora en el electrodo puede asegurarse sin problemas debido a la gran área superficial específica, existe un efecto de maximización de la conductividad en el electrodo incluso con una cantidad muy pequeña del agente conductor.

- 5 Los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz pueden incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 1,0 % en peso, por ejemplo, del 0,2 % en peso al 0,5 % en peso en la disolución mixta. Cuando se satisface el intervalo anterior, dado que los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz se dispersan en un nivel apropiado, puede formarse un nivel apropiado de estructuras de nanotubos de carbono y puede mejorarse la estabilidad de la dispersión.
- 10 El medio de dispersión puede incluir, por ejemplo, disolventes orgánicos polares a base de amida, tales como dimetilformamida (DMF), diethylformamida, 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, diethylenglicol, triethylenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pantanodiol o hexilenglicol; alcoholes polivalentes tales como glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol; éteres de glicol tales como monometil éter de etilenglicol, monometil éter de diethylenglicol, monometil éter de triethylenglicol, monometil éter de tetraethylenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monoetil éter de diethylenglicol, monoetil éter de triethylenglicol, monoetil éter de tetraethylenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monobutil éter de diethylenglicol, monobutil éter de triethylenglicol o monobutil éter de tetraethylenglicol; cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona o ciclopantanona; y ésteres tales como acetato de etilo, γ -butillactona y ϵ -propiolactona, y puede usarse cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos, pero no se limita a los mismos. Más específicamente, el medio de dispersión puede ser N-metilpirrolidona (NMP).
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- El dispersante puede incluir al menos cualquiera entre poli(fluoruro de vinilideno) y carboximetilcelulosa, y particularmente poli(fluoruro de vinilideno). El poli(fluoruro de vinilideno) puede incluir un poli(fluoruro de vinilideno) modificado que tenga un grupo éster, un grupo carboxilo, etc. sobre la superficie del mismo, y en este caso, puede facilitarse adicionalmente la dispersión de los nanotubos de carbono de tipo haz.
- La razón en peso de los nanotubos de carbono de tipo haz con respecto al dispersante en la dispersión de agente conductor puede estar en un intervalo de 1:0,1 a 1:7 y, particularmente, de 1:1 a 1:6. En el caso en el que se satisface el intervalo anterior, dado que los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz se dispersan en un nivel apropiado, puede formarse un nivel apropiado de estructuras de nanotubos de carbono y puede mejorarse la estabilidad de la dispersión.
- El contenido de sólidos en la disolución mixta puede estar en un intervalo del 0,1 % en peso al 20 % en peso y, particularmente, del 1 % en peso al 10 % en peso. En un caso en el que se satisface el intervalo anterior, dado que los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz se dispersan en un nivel apropiado, puede formarse un nivel apropiado de estructuras de nanotubos de carbono y puede mejorarse la estabilidad de la dispersión. Además, la suspensión de electrodo puede tener una viscosidad y elasticidad que son adecuadas para un procedimiento de preparación de electrodos y también contribuye a un aumento en el contenido de sólidos de la suspensión de electrodo.
- En la etapa S1-2, puede realizarse un procedimiento para dispersar los nanotubos de carbono de tipo haz en la disolución mixta usando un dispositivo de mezclado tal como un homogeneizador, un molino de perlas, un molino de bolas, un molino de canasta, un molino de atrición, un agitador universal, un mezclador transparente, un molino de púas, un mezclador TK o un equipo de dispersión ultrasónica (sonificación). Entre estos, es preferible un método de molino de perlas porque pueden controlarse los diámetros de las estructuras de nanotubos de carbono, puede lograrse una distribución uniforme de las estructuras de nanotubos de carbono y existe una ventaja en los costes.
- El método de molino de perlas puede ser tal como sigue. La disolución mixta se añade a un recipiente que contiene perlas, se hace girar el recipiente y de esta manera pueden dispersarse los nanotubos de carbono individuales de tipo haz.
- En este caso, las condiciones en las que se realiza el método de molino de perlas son tal como sigue.
- El diámetro promedio de las perlas puede ser de 0,5 mm a 1,5 mm y, particularmente, de 0,5 mm a 1,0 mm. En el caso en el que se satisface el intervalo, durante el procedimiento de dispersión, las estructuras de nanotubos de carbono no se rompen y sus diámetros pueden controlarse apropiadamente, y puede prepararse una disolución de dispersión que tiene una composición uniforme.
- La velocidad de revolución del recipiente puede ser de 500 RPM a 10.000 RPM, y particularmente de 2.000 RPM a 6.000 RPM. En el caso en el que se satisface el intervalo, durante el procedimiento de dispersión, las estructuras de nanotubos de carbono no se rompen y sus diámetros pueden controlarse adecuadamente, y puede prepararse una disolución de dispersión que tiene una composición uniforme.

El tiempo para realizar el molino de perlas puede ser de 0,5 horas a 2 horas, particularmente, de 0,5 horas a 1,5 horas, y más particularmente, de 0,8 horas a 1 hora. En el caso en el que se satisface el intervalo, durante el procedimiento de dispersión, las estructuras de nanotubos de carbono no se rompen y sus diámetros pueden controlarse apropiadamente, y puede prepararse una disolución de dispersión que tiene una composición uniforme.

5 El tiempo de realización del molino de perlas significa el tiempo total de uso del molino de perlas y, por ejemplo, si el molino de perlas se realiza varias veces, significa el tiempo total empleado durante las varias veces.

Las condiciones del molino de perlas son para dispersar apropiadamente los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz y, particularmente, excepto cuando los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz se dispersan completamente para dar una hebra de nanotubos de carbono de pared simple. Es decir, las condiciones del molino de perlas son para dispersar apropiadamente los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz para formar las estructuras de nanotubos de carbono en las que se unen una al lado de la otra de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple en la dispersión de agente conductor preparada. Esto sólo puede lograrse en el caso en el que la composición de la disolución mixta, las condiciones del procedimiento de dispersión (por ejemplo, el procedimiento de molino de perlas), etc. estén estrictamente controladas.

10 A través del procedimiento puede formarse dispersión de estructuras de nanotubos de carbono.

15 (2) Etapa para formar una suspensión de electrodo que incluye una dispersión de agente conductor de tipo puntual, una dispersión de estructura de nanotubos de carbono y un material activo de electrodo (S2)

20 A través del procedimiento tal como se describió anteriormente, cuando se preparan la dispersión de agente conductor de tipo puntual y la dispersión de estructura de nanotubos de carbono, se forma una suspensión de electrodo que incluye las dispersiones y un material activo de electrodo. En este caso, los materiales activos de electrodo descritos anteriormente pueden usarse como material activo de electrodo.

25 Además, pueden incluirse un aglutinante y un disolvente en la suspensión de electrodo según sea necesario. En este caso, puede usarse como aglutinante el aglutinante de la realización descrita anteriormente. El disolvente, por ejemplo, puede incluir disolventes orgánicos polares a base de amida, tales como dimetilformamida (DMF), dietilformamida, dimetilacetamida (DMAc) y N-metilpirrolidona (NMP); alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol (alcohol isopropílico), 1-butanol (n-butanol), 2-metil-1-propanol (isobutanol), 2-butanol (sec-butanol), 1-metil-2-propanol (terc-butanol), pentanol, hexanol, heptanol u octanol; glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pantanodiol o hexilenglicol; alcoholes polivalentes tales como glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol; éteres de glicol tales como monometil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monometil éter de trietylenglicol, monometil éter de tetraetylenglicol, monoethyl éter de etilenglicol, monoethyl éter de dietilenglicol, monoethyl éter de trietylenglicol, monoethyl éter de tetraetylenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, monobutil éter de trietylenglicol o monobutil éter de tetraetylenglicol; cetonas tales como acetona, metileticetona, metilpropilcetona o ciclopantanona; 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 ser el mismo o diferente del medio de dispersión usado en la predispersión, y puede ser preferiblemente N-metilpirrolidona (NMP).

30 A continuación, la suspensión de electrodo preparada tal como se describió anteriormente se seca para formar una capa de material activo de electrodo. Específicamente, la capa de material activo de electrodo puede formarse mediante un método de recubrimiento de la suspensión de electrodo sobre un colector de electrodo y luego secar el colector recubierto, o puede formarse mediante un método de recubrimiento de la suspensión de electrodo sobre un soporte separado y luego laminar, sobre el colector, una película separada del soporte. Si es necesario, después de que la capa de material activo de electrodo se forma mediante el método descrito anteriormente, puede realizarse un procedimiento de laminado adicional. En este caso, el secado y el laminado pueden realizarse en condiciones apropiadas teniendo en cuenta las propiedades físicas del electrodo que va a prepararse finalmente, y no están particularmente limitadas.

Batería secundaria

35 55 A continuación, se describirá una batería secundaria según otra realización de la presente invención.

60 La batería secundaria incluye un electrodo de la presente invención tal como se describió anteriormente. En este caso, el electrodo puede ser al menos uno entre un electrodo positivo y un electrodo negativo. Específicamente, la batería secundaria según la presente invención puede incluir un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, donde al menos uno entre el electrodo positivo y el electrodo negativo es el electrodo descrito anteriormente de la presente invención, es decir, el electrodo que incluye la capa de material activo de electrodo que contiene el material activo de electrodo y las estructuras de nanotubos de carbono. Preferiblemente, el electrodo de la presente invención puede ser un electrodo positivo. Dado que el electrodo según la presente invención se ha descrito anteriormente, se omitirán las descripciones detalladas y sólo se describirán a continuación otros componentes.

El separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una ruta de movimiento de iones de litio, en el que cualquier separador puede usarse como separador sin limitación particular siempre que se use normalmente en una batería secundaria, y particularmente, puede usarse un separador que tenga alta capacidad de retención de humedad para un electrolito, así como baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito. Específicamente, puede usarse una película de polímero poroso, por ejemplo, una película de polímero poroso 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 la misma. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno). Además, puede usarse un separador recubierto que incluya un componente cerámico o un componente polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente el separador que tenga una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

El electrolito puede incluir un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito de polímero sólido, un electrolito de polímero 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 no se limita a los mismos.

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

Por ejemplo, pueden usarse como disolvente orgánico no acuoso disolventes orgánicos apróticos, tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, γ -butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxifranco, 2-metiltetrahidrofuran, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetiformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoximetano, un derivado de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, un derivado de carbonato de propileno, un derivado de tetrahidrofuran, éter, propionato de metilo y propionato de etilo.

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

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

Con el fin de mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir la reducción de la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería, puede incluirse además en el electrolito, además de los componentes del electrolito, al menos un aditivo, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato de haloalquíleno tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glíma, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenceno, azufre, un colorante de imina de quinona, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxi etanol o tricloruro de aluminio.

Según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria como una celda unitaria y un paquete de batería que incluye el módulo de batería. Dado que el módulo de batería y el paquete de batería incluyen la batería secundaria que tiene alta capacidad, características de alta tasa y características de alto ciclo, el módulo de batería y el paquete de batería pueden usarse como fuente de energía de un dispositivo de tamaño mediano y grande seleccionado del grupo que consiste en un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable y un sistema de almacenamiento de energía.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle con referencia a los ejemplos específicos y ejemplos comparativos.

Ejemplo de preparación 1: Preparación de dispersión de agente conductor de tipo puntual

Se mezclaron un negro de carbono (diámetro: 50 nm) que tiene un área superficial específica de 240 m²/g y cauchos de nitrilo butadieno hidrogenados (peso molecular promedio en peso: 260.000 g/mol) con N-metilpirrolidona (NMP), que es un disolvente, para preparar una mezcla que tiene un contenido de sólidos del 16,5 % en peso.

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

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

Ejemplo de preparación 2: Preparación de la dispersión de estructura de nanotubos de carbono

10 Se mezclaron nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz (que tienen un área superficial específica de 650 m²/g) compuestos por unidades de nanotubos de carbono de pared simple (que tienen un diámetro promedio de 1,5 nm) y polí(fluoruro de vinilideno) (PVdF, KF9700, peso molecular promedio en peso: 580.000 g/mol) en N-metilpirrolidona (NMP), que es un disolvente, para preparar una mezcla de modo que el contenido de sólidos fuera del 2,4 % en peso.

15 Se agitó la mezcla en un método de molino de perlas y, de este modo, los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz se dispersaron en el disolvente para preparar una dispersión de estructura de nanotubos de carbono. En este caso, el diámetro de las perlas fue de 1 mm, la velocidad de revolución del recipiente de agitación que contenía las perlas fue de 3.000 RPM y la agitación se realizó durante 60 minutos. La dispersión de estructura de nanotubos de carbono incluía estructuras de nanotubos de carbono que tenían una forma en la que se unieron una al lado de la otra de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple (véase (A) de la figura 2).

20 En la dispersión de estructura de nanotubos de carbono, la cantidad de las estructuras de nanotubos de carbono fue del 0,4 % en peso y la cantidad de polí(fluoruro de vinilideno) fue del 1,0 % en peso.

Ejemplo de preparación 3: Preparación de la dispersión de estructura de nanotubos de carbono

25 En el ejemplo de preparación 2, se usó polí(fluoruro de vinilideno) que tiene un peso molecular promedio en peso de 680.000 g/mol en lugar de polí(fluoruro de vinilideno) que tiene un peso molecular promedio en peso de 580.000 g/mol para preparar una dispersión de estructura de nanotubos de carbono que contiene estructuras de nanotubos de carbono que tienen una longitud promedio de 20 µm.

Ejemplo de preparación 4: Preparación de la dispersión de estructura de nanotubos de carbono

30 En el ejemplo de preparación 2, se usó polí(fluoruro de vinilideno) que tiene un peso molecular promedio en peso de 480.000 g/mol en lugar de polí(fluoruro de vinilideno) que tiene un peso molecular promedio en peso de 580.000 g/mol para preparar una dispersión de estructura de nanotubos de carbono que contiene estructuras de nanotubos de carbono que tienen una longitud promedio de 5 µm.

Ejemplo de preparación 5: Preparación de una dispersión de unidades de nanotubos de carbono de pared simple

35 Se mezclaron nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz (que tienen un área superficial específica de 650 m²/g) compuestos por unidades de nanotubos de carbono de pared simple (que tienen un diámetro promedio de 1,5 nm) y cauchos de nitrilo butadieno hidrogenados (peso molecular promedio en peso: 260.000 g/mol) en N-metil pirrolidona (NMP), que es un disolvente, para preparar una mezcla de modo que el contenido de sólidos fuera del 4,4 % en peso (la cantidad de nanotubos de carbono de tipo haz fue del 0,4 % en peso y la cantidad de cauchos de nitrilo butadieno hidrogenados fue del 4,0 %).

40 Se agitó la mezcla en un método de molino de perlas y, de este modo, los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz se dispersaron en el disolvente para preparar una dispersión de agente conductor. En este caso, el diámetro de las partículas de las perlas era de 1 mm y la velocidad de revolución del recipiente de agitación que contenía las perlas era de 3000 RPM. Cuando un ciclo realizaba la agitación durante 60 minutos en las condiciones anteriores, la agitación se realizó durante un total de cuatro ciclos (60 minutos de enfriamiento natural entre cada ciclo). Por tanto, se preparó una dispersión de unidades de nanotubos de carbono de pared simple (véase (B) de la figura 2). En la dispersión, los nanotubos de carbono de pared simple de tipo haz se dispersaron completamente para que las unidades de nanotubos de carbono de pared simple estuvieran presentes en una sola hebra, pero no se detectó la estructura de nanotubos de carbono descrita anteriormente. Además, en la dispersión de unidades de nanotubos de carbono de pared simple, la cantidad de las estructuras de nanotubos de carbono fue del 0,4 % en peso y la cantidad de los cauchos de nitrilo butadieno hidrogenados fue del 4,0 % en peso.

Ejemplo de preparación 6: Preparación de una dispersión de unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple

45 Se mezclaron nanotubos de carbono de pared múltiple de tipo haz, un caucho de nitrilo butadieno hidrogenado (H-NBR) como dispersante y N-metilpirrolidona (NMP) como medio de dispersión en una razón en peso de 4:0,8:95,2 para formar una mezcla. Se añadió la mezcla a un molino de púas, en el que el 80 % se llenó con perlas que tenían

un diámetro de 0,65 mm, se dispersó y se descargó a una velocidad de descarga de 2 kg/min. Este procedimiento se realizó dos veces y los nanotubos de carbono de pared múltiple de tipo haz se dispersaron completamente para preparar una dispersión de unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple.

5 **Ejemplos y ejemplos comparativos**

Ejemplo 1: Fabricación de electrodo positivo

10 Se preparó una suspensión de electrodo positivo que incluía, basándose en el contenido de sólidos, el 3,91 % en peso del conductor de tipo puntual del ejemplo de preparación 1, el 17,54 % en peso de la dispersión de estructura de nanotubos de carbono del ejemplo de preparación 2, el 68,62 % en peso de $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622), y el 9,93 % en peso del aglutinante (PVDF, peso molecular promedio en peso: 900.000 g/mol), e incluía N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Se recubrió la suspensión de electrodo positivo sobre un colector de corriente de película delgada de Al (en ambas superficies del mismo) que tenía un grosor de 20 μm , se secó a 130 °C y se laminó para preparar un electrodo positivo que incluye una capa de material activo de electrodo positivo.

15 En la capa de material activo de electrodo positivo, el $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) está contenido en una cantidad del 97,6 % en peso, el aglutinante está contenido en una cantidad del 1,8 % en peso, el caucho de nitrilo butadieno hidrogenado está contenido en una cantidad del 0,1 % en peso, el agente conductor de tipo puntual está contenido en una cantidad del 0,3 % en peso, las estructuras de nanotubos de carbono están contenidas en una cantidad del 0,1 % en peso y el polí(fluoruro de vinilideno) que es un dispersante está contenido en una cantidad del 0,1 % en peso.

20 Con referencia a la figura 3, puede observarse que en el electrodo positivo del ejemplo 1, las estructuras de nanotubos de carbono en forma de cuerda forman una estructura de red y conectan NCM622 entre sí.

25 Ejemplo 2: Fabricación de electrodo positivo

30 Se fabricó un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión de estructura de nanotubos de carbono del ejemplo de preparación 3 en lugar de la dispersión de estructura de nanotubos de carbono del ejemplo de preparación 2 en el ejemplo 1.

35 Ejemplo 3: Fabricación de electrodo positivo

40 Se fabricó un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión de estructura de nanotubos de carbono del ejemplo de preparación 4 en lugar de la dispersión de estructura de nanotubos de carbono del ejemplo de preparación 2 en el ejemplo 1.

45 Ejemplo 4: Fabricación de electrodo positivo

40 Se preparó una suspensión de electrodo positivo que incluía el 11,5 % en peso del conductor de tipo puntual del ejemplo de preparación 1, el 17,5 % en peso de la dispersión de estructura de nanotubos de carbono del ejemplo de preparación 2, el 1,9 % en peso de $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) y el 9,1 % en peso del aglutinante (PVDF, peso molecular promedio en peso: 900.000 g/mol), e incluía N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Se recubrió la suspensión de electrodo positivo sobre un colector de corriente de película delgada de Al (en ambas superficies del mismo) que tenía un grosor de 20 μm , se secó a 130 °C y se laminó para preparar un electrodo positivo que incluye una capa de material activo de electrodo positivo.

50 En la capa de material activo de electrodo positivo, el $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM622) está contenido en una cantidad del 97,3 % en peso, el aglutinante está contenido en una cantidad del 1,2 % en peso, el caucho de nitrilo butadieno hidrogenado está contenido en una cantidad del 0,4 % en peso, el agente conductor de tipo puntual está contenido en una cantidad del 0,9 % en peso, las estructuras de nanotubos de carbono están contenidas en una cantidad del 0,1 % en peso y el polí(fluoruro de vinilideno) que es un dispersante está contenido en una cantidad del 0,1 % en peso.

55 Ejemplo comparativo 1. Fabricación de electrodo positivo

60 Se fabricó un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que no se usó la dispersión de estructura de nanotubos de carbono del ejemplo de preparación 2, y la dispersión de agente conductor de tipo puntual del ejemplo de preparación 1 se usó en la misma cantidad que la dispersión de estructura de nanotubos de carbono (usando sólo la dispersión de agente conductor de tipo puntual del ejemplo de preparación 1).

65 Ejemplo comparativo 2. Fabricación de electrodo positivo

65 Se fabricó un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que no se usó la dispersión de agente conductor de tipo puntual del ejemplo de preparación 1, y la dispersión de estructura de nanotubos de

carbono del ejemplo de preparación 2 se usó en la misma cantidad que la dispersión de agente conductor de tipo puntual (usando sólo la dispersión de estructura de nanotubos de carbono del ejemplo de preparación 2).

Ejemplo comparativo 3. Fabricación de electrodo positivo

5 Se fabricó un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión de unidad de nanotubos de carbono de pared simple del ejemplo de preparación 5 en lugar de la dispersión de estructura de nanotubos de carbono del ejemplo de preparación 1.

10 Ejemplo comparativo 4. Fabricación de electrodos positivos

Se fabricó un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión de unidad de nanotubos de carbono de pared múltiple del ejemplo de preparación 6 en lugar de la dispersión de estructura de nanotubos de carbono del ejemplo de preparación 2.

15 [Tabla 1]

	Contenido de negro de carbono (% en peso)	Contenido estructura nanotubos de carbono (% en peso)	Contenido unidades de nanotubos de pared simple (en forma completamente dispersa) (% en peso)	Contenido unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple (% en peso)
Ejemplo 1	0,3	0,1	-	-
Ejemplo 2	0,3	0,1	-	-
Ejemplo 3	0,3	0,1	-	-
Ejemplo 4	0,9	0,1		
Ejemplo comparativo 1	0,4	-	-	-
Ejemplo comparativo 2	-	0,4	-	-
Ejemplo comparativo 3	0,3	-	0,1	-
Ejemplo comparativo 4	0,3	-	-	0,1

20 En los ejemplos 1, 4 y el ejemplo comparativo 2 anteriores, las estructuras de nanotubos de carbono (ejemplo de preparación 2) tienen un diámetro promedio de 100 nm y una longitud promedio de 10 µm. En el ejemplo 2 anterior, las estructuras de nanotubos de carbono (ejemplo de preparación 3) tienen un diámetro promedio de 150 nm y una longitud promedio de 20 µm. En el ejemplo 3 anterior, las estructuras de nanotubos de carbono (ejemplo de preparación 4) tienen un diámetro promedio de 50 nm y una longitud promedio de 5 µm.

25 En el ejemplo comparativo 3 anterior, las unidades de nanotubos de carbono de pared simple (ejemplo de preparación 5) tienen un diámetro promedio de 1,5 nm y una longitud promedio de 1 µm.

En el ejemplo comparativo 4 anterior, las unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple (ejemplo de preparación 6) tienen un diámetro promedio de 300 nm y una longitud promedio de 1,5 µm.

30 30 El diámetro promedio y la longitud promedio corresponden a un valor promedio de diámetros y longitudes de las 100 primeras estructuras de nanotubos de carbono (o unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple o unidades de nanotubos de carbono de pared simple) que tienen un diámetro grande (o una longitud larga) y las 100 últimas estructuras de nanotubos de carbono (o unidades de nanotubos de carbono de pared múltiple o unidades de nanotubos de carbono de pared simple) cuando los electrodos fabricados se observaron a través de un TEM.

Ejemplo experimental 1: Confirmación con fotografías de SEM

40 Los electrodos positivos del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3 se confirmaron mediante fotografías de SEM. La figura 3 son fotografías de SEM del electrodo positivo del ejemplo 1, la figura 4 son fotografías de SEM del electrodo positivo del ejemplo comparativo 1, la figura 5 son fotografías de SEM del electrodo positivo del ejemplo comparativo 2, y la figura 6 son fotografías de SEM del electrodo positivo del ejemplo comparativo 3.

45 Con referencia a la figura 3, puede observarse que en el electrodo positivo del ejemplo 1, las estructuras de nanotubos de carbono en forma de cuerda, en las que se unen una al lado de la otra una pluralidad de unidades de

nanotubos de carbono de pared simple, forman una estructura de red, y el negro de carbono está presente alrededor del material activo de electrodo positivo y las estructuras de nanotubos de carbono. Mientras tanto, a través de un programa de análisis de imágenes, se confirmó que las estructuras de nanotubos de carbono cubren un área del 50 % o menos (aproximadamente el 20 %) de la superficie del material activo de electrodo.

- 5 Con referencia a la figura 4, en el electrodo positivo del ejemplo comparativo 1, no se observó la estructura de nanotubos de carbono. Con referencia a la figura 5, en el electrodo positivo del ejemplo comparativo 2, no se observó negro de carbono (agente conductor de tipo puntual). Con referencia a la figura 6, en el electrodo positivo del ejemplo comparativo 3, pudo observarse vagamente que sólo las unidades de nanotubos de carbono de pared simple estaban presentes en una sola hebra, pero no se observó la estructura de nanotubos de carbono.
- 10

Ejemplo experimental 2: Evaluación de la densidad de energía y la retención de capacidad de la batería

15 Las baterías se prepararon respectivamente de la siguiente manera usando los electrodos positivos de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4.

20 Se formó un conjunto de electrodos usando un separador, 15 de los electrodos positivos, 16 electrodos negativos y dos electrodos positivos de un solo lado, que difieren del ejemplo (o ejemplo comparativo) sólo en que la capa de material activo de electrodo positivo se formó sólo sobre una superficie del colector de corriente. El electrodo positivo y el electrodo negativo están separados entre sí por un separador entre ellos, y el separador está ubicado en cada una de las partes más externas del conjunto de electrodos. El electrodo negativo tiene una forma en la que cada metal de litio está apilado en 20 µm en ambos lados de un colector de corriente de lámina de cobre de 10 µm de grosor. El separador tiene una forma en la que Al₂O₃ y PVdF están mezclados en una razón en peso de 8:2 y recubiertos en ambos lados de una capa de polietileno.

25

Después de eso, el conjunto de electrodos se colocó en una carcasa y se añadió un electrolito. Se usó carbonato de dimetilo (DMC), en el que se disolvió LiTFSI 4 M, como electrolito.

30 Cada batería secundaria de litio se cargó y descargó en las condiciones que se indican a continuación.

Condición de carga: carga de corriente constante a de 0,1 C a 4,3 V

Condición de descarga: descarga de corriente constante a de 0,1 C a 2,8 V

35 Cuando la carga y descarga es de un ciclo, la capacidad de descarga después de tres ciclos se considera una capacidad de descarga inicial, y esto se muestra en la tabla 2.

Después de eso, el ciclo, en el que las condiciones de carga y descarga se cambian de la siguiente manera, se realizó 50 veces y luego se evaluó la retención de capacidad, y los resultados se muestran en la tabla 2.

40 Condición de carga: carga de corriente constante a de 0,3 C a 4,3 V

Condición de descarga: descarga de corriente constante a de 2 C a 2,8 V

45 La retención de capacidad significa la razón de la capacidad de descarga después de 50 ciclos cuando la capacidad de descarga inicial es del 100 %. Además, la densidad de energía de la batería significa un valor (L) en el que el producto de la capacidad de descarga inicial (Ah) por la tensión normal (V) se divide entre el volumen de la batería.

[Tabla 2]

	Capacidad de descarga inicial (Ah)	Densidad de energía de la batería (Wh/l)	Retención de capacidad (%)
Ejemplo 1	2,011	825	80,32
Ejemplo 2	2,020	829	80,63
Ejemplo 3	2,007	823	75,87
Ejemplo 4	2,014	826	80,11
Ejemplo comparativo 1	1,931	792	35,40
Ejemplo comparativo 2	2,010	824	52,04
Ejemplo comparativo 3	2,015	827	62,36
Ejemplo comparativo 4	2,004	822	55,22

Ejemplo experimental 3: Evaluación de las características de salida de la batería

55 Se formó un conjunto de electrodos, en el que se dispusieron dos electrodos positivos de un solo lado (los demás eran iguales a los ejemplos y ejemplos comparativos, pero la capa de material activo de electrodo positivo se formó

sólo sobre una superficie del colector de corriente) y un electrodo negativo como separador/electrodo positivo/separador/electrodo negativo/separador/electrodo positivo/separador. El electrodo negativo tiene una forma en la que cada metal de litio está apilado en 20 µm en ambos lados de un colector de corriente de lámina de cobre de 10 µm de grosor. El separador tiene una forma en la que Al₂O₃ y PVdF están mezclados en una razón en peso de 8:2 y recubiertos en ambos lados de una capa de polietileno.

Después de eso, se colocó el conjunto de electrodos en una carcasa y se añadió un electrolito para preparar una batería. Se usó carbonato de dimetilo (DMC), en el que se disolvió LiTFSI 4 M, como electrolito.

10 La batería se cargó y descargó tres veces con una corriente de 0,33 C desde 2,5 V hasta 4,2 V. Posteriormente, después de cargar a 4,2 V, se descargó el 50 % de la capacidad de descarga del último tercio. Luego, después de una hora de reposo, se aplicó una corriente de 2,5 C para reducir la tensión y se calculó la resistencia mediante la tensión reducida.

15 [Tabla 3]

	Resistencia (m ohm)		
	0,1 s	10 s	30 s
Ejemplo 4	0,25	0,43	0,58
Ejemplo comparativo 1	0,30	0,48	0,63

REIVINDICACIONES

1. Electrodo que comprende una capa de material activo de electrodo que comprende un material activo de electrodo y un agente conductor, comprendiendo el agente conductor
5 un agente conductor de tipo puntual que es negro de carbono, y
10 estructuras de nanotubos de carbono en las que se unen entre sí una al lado de la otra de 2 a 5.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple,
15 en el que las estructuras de nanotubos de carbono tienen una longitud promedio de 1 µm a 500 µm,
la razón en peso del negro de carbono con respecto a las estructuras de nanotubos de carbono es de 9:1 a
1:9.
2. Electrodo según la reivindicación 1, en el que la razón en peso del negro de carbono con respecto a las
20 estructuras de nanotubos de carbono es de 8:2 a 2:8.
3. Electrodo según la reivindicación 1, en el que el negro de carbono está contenido en la capa de material
activo de electrodo en una cantidad del 0,01 % en peso al 5,0 % en peso.
- 25 4. Electrodo según la reivindicación 1, en el que las estructuras de nanotubos de carbono están conectadas
entre sí para formar una estructura de red en el electrodo.
5. Electrodo según la reivindicación 1, en el que las estructuras de nanotubos de carbono tienen un diámetro
promedio de 2 nm a 200 nm.
- 30 6. Electrodo según la reivindicación 1, en el que las estructuras de nanotubos de carbono tienen un diámetro
promedio de 125 nm a 170 nm.
7. Electrodo según la reivindicación 1, en el que, en las estructuras de nanotubos de carbono, las unidades de
35 nanotubos de carbono de pared simple tienen un diámetro promedio de 0,5 nm a 5 nm.
8. Electrodo según la reivindicación 1, en el que el negro de carbono tiene un diámetro de partícula promedio
(D₅₀) de 1 nm a 500 nm.
- 40 9. Electrodo según la reivindicación 1, en el que las estructuras de nanotubos de carbono son estructuras de
nanotubos de carbono en las que de 50 a 4.000 unidades de nanotubos de carbono de pared simple están
unidas entre sí una al lado de la otra.
10. Electrodo según la reivindicación 1, en el que las estructuras de nanotubos de carbono cubren un área del
45 50 % o menos de la superficie del material activo de electrodo, tal como se determina mediante microscopía
electrónica de barrido.
11. Batería secundaria que comprende un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

ES 2 990 238 T3

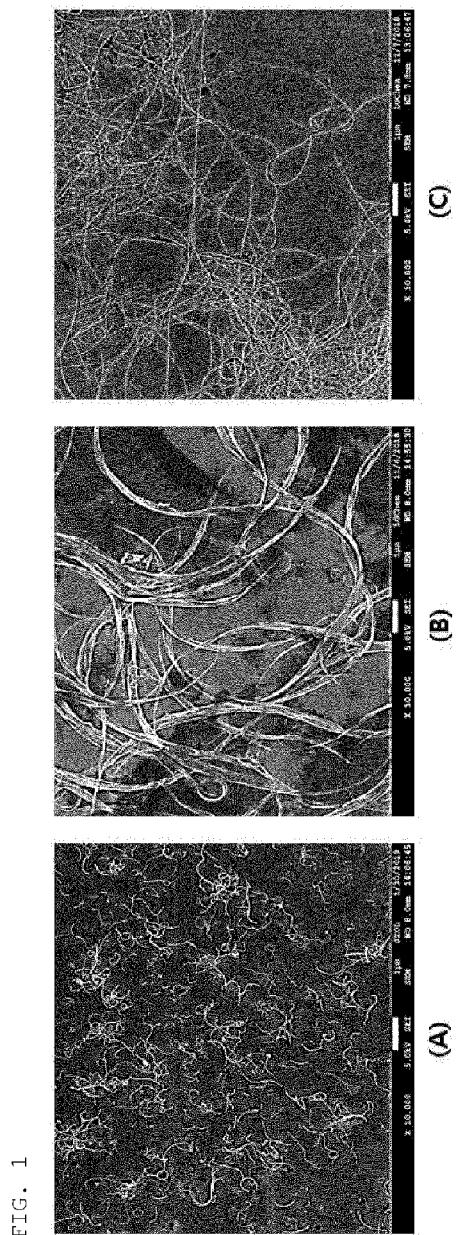
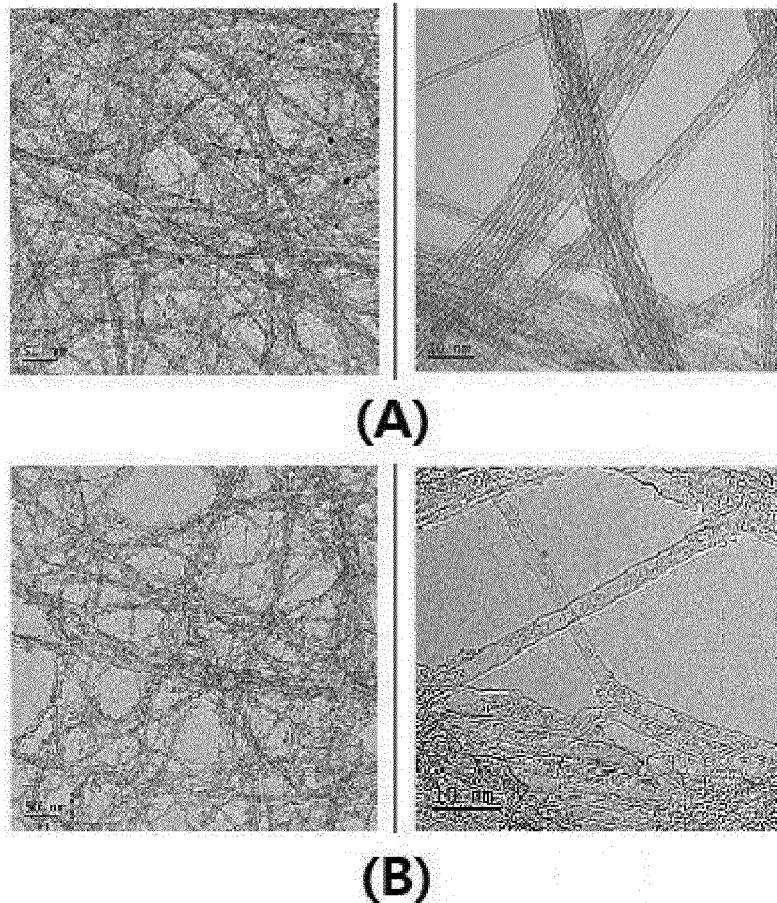


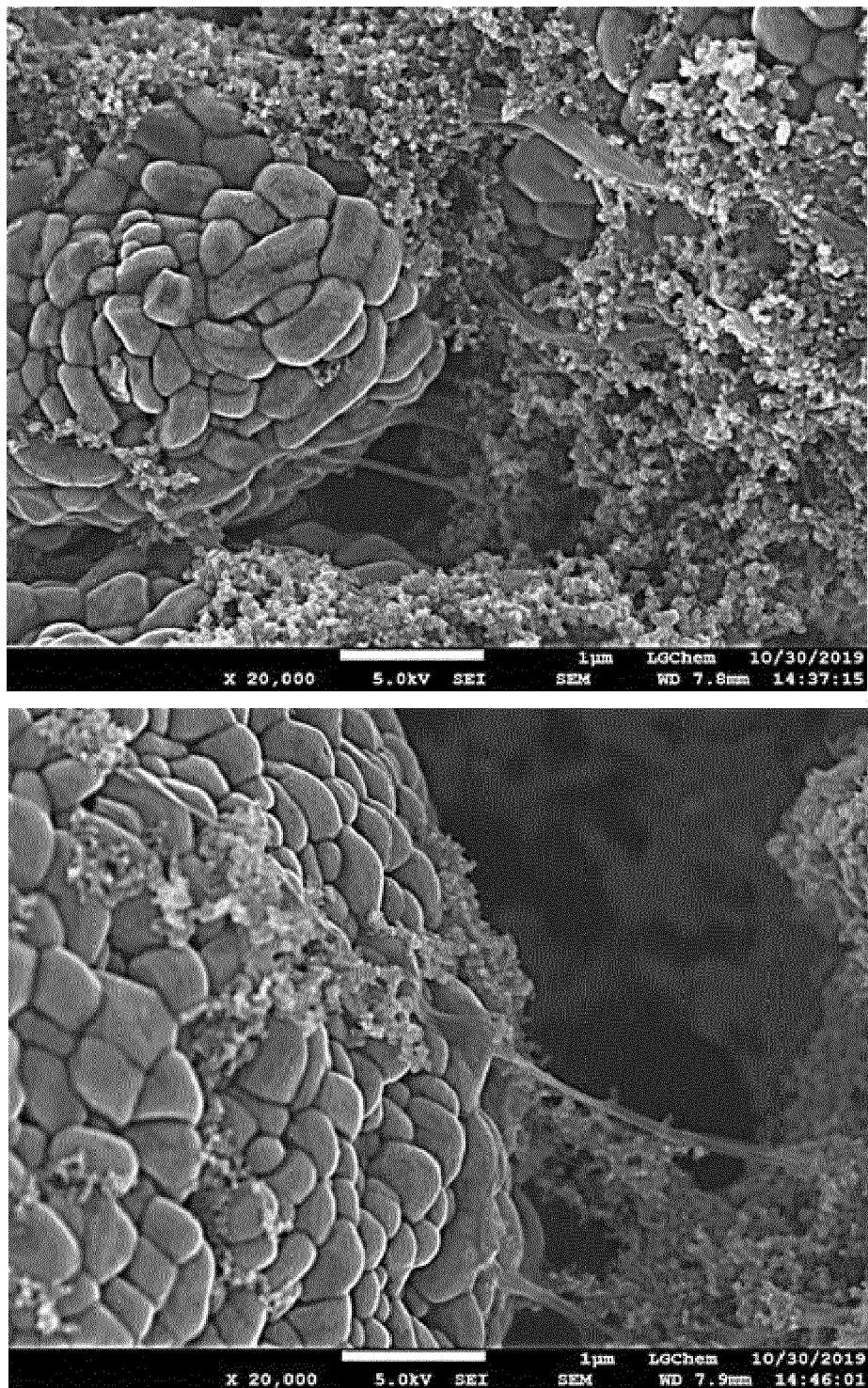
FIG. 1

FIG. 2



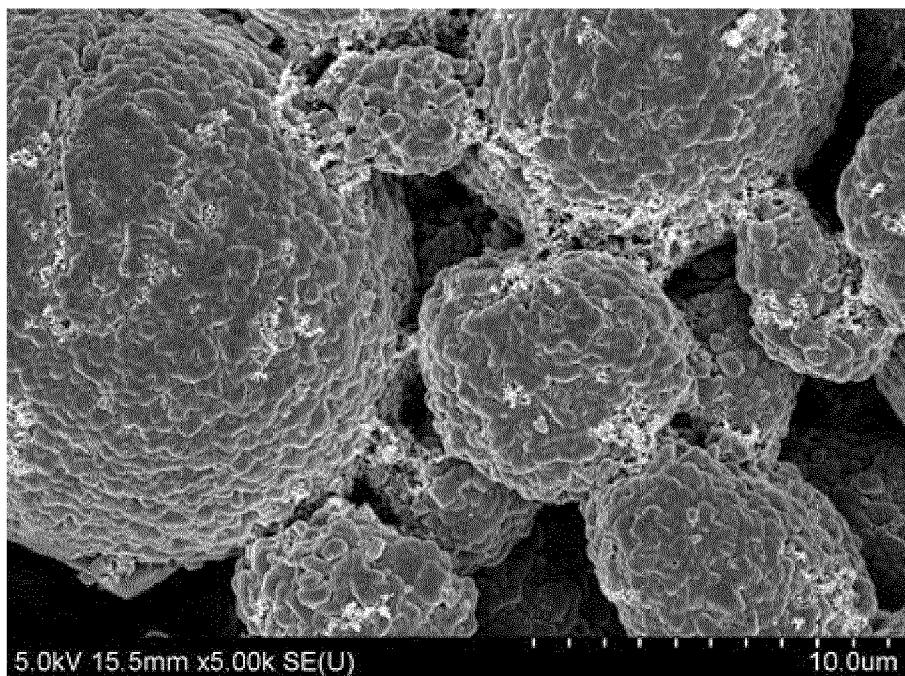
ES 2 990 238 T3

FIG. 3



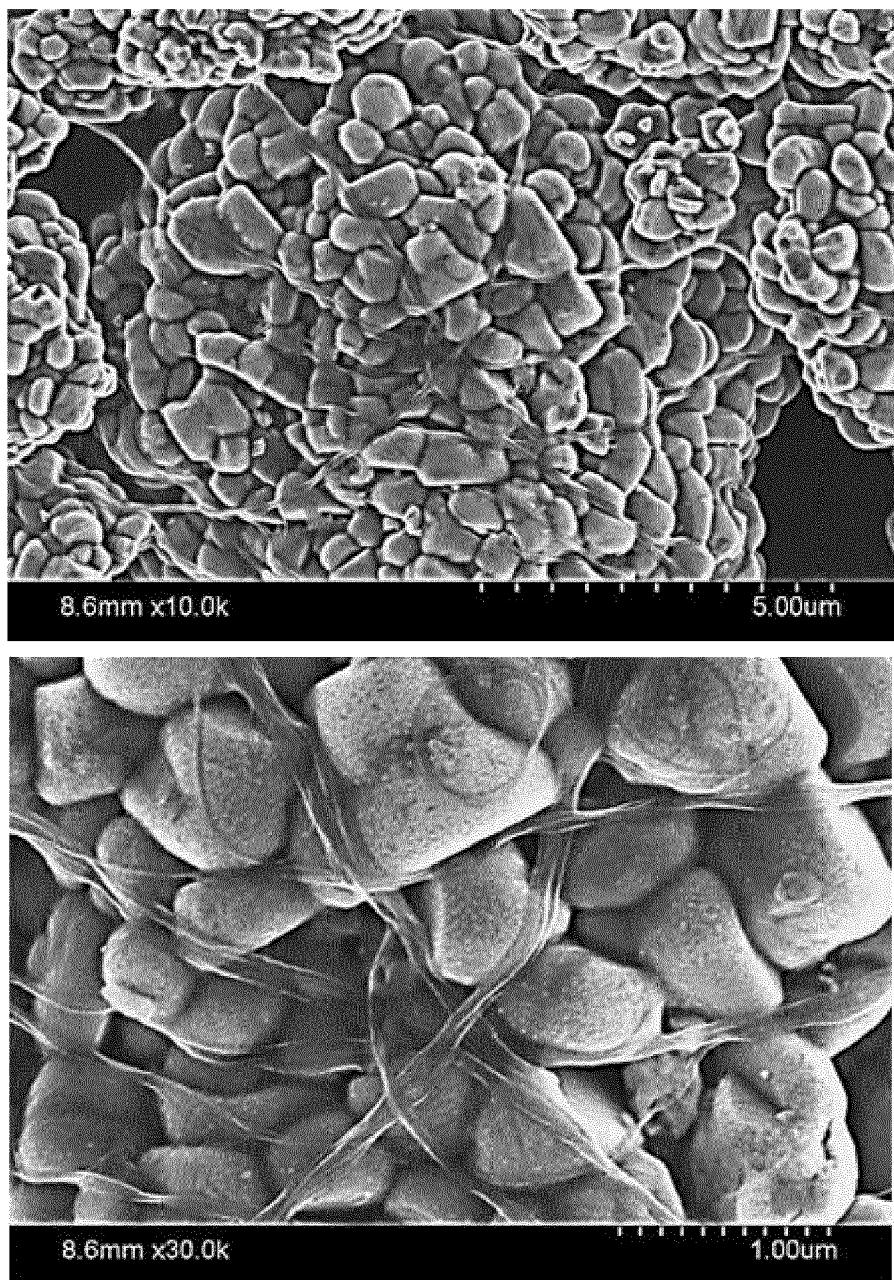
ES 2 990 238 T3

FIG. 4



ES 2 990 238 T3

FIG. 5



ES 2 990 238 T3

FIG. 6

