

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 970 667**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2018** **PCT/KR2018/014566**
87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2019** **WO19103546**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2018** **E 18881945 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2023** **EP 3675242**

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

30 Prioridad:

24.11.2017 KR 2017015858445 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
30.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LEE, SU-MIN;
KIM, EUN-KYUNG;
KIM, JE-YOUNG;
LEE, YONG-JU y
JO, RAE-HWAN

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 970 667 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

Ánodo para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 **Campo técnico**

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

10 La presente solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0158584 presentada el 24 de noviembre de 2017 en la República de Corea.

Antecedentes de la técnica

15 A medida que ha aumentado el desarrollo tecnológico y la demanda de instrumentos móviles, las baterías secundarias recargables han tenido una demanda cada vez mayor como fuentes de energía. Además, entre tales baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y tensión, un ciclo de vida útil prolongado y una baja tasa de descarga. Una batería secundaria de litio incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el
20 electrodo negativo. Los electrodos, tales como el electrodo positivo y el electrodo negativo, se obtienen recubriendo un colector de corriente de electrodo con una suspensión de electrodo que contiene un material activo de electrodo, aglutinante y un disolvente, seguido por secado y prensado.

25 Recientemente, se han realizado estudios activos sobre la fabricación de un electrodo de múltiples capas usando dos o más tipos de materiales activos con el fin de mejorar el rendimiento de una batería, tal como la adhesión del electrodo, la velocidad de carga o similares. Cuando se fabrica un electrodo de múltiples capas, es posible mejorar los problemas de degradación de la adhesión del electrodo y de velocidad de carga que pueden producirse en el caso de un electrodo monocapa, y mejorar las características de vida útil.

30 Sin embargo, existen muchos problemas, incluyendo la necesidad de un procedimiento complicado, tal como un sistema de recubrimiento, y la degradación de la adhesión interfacial en un electrodo de múltiples capas, en la fabricación de un electrodo de múltiples capas.

35 La patente KR 2012 0093487A da a conocer electrodos de múltiples capas.

Divulgación**Problema técnico**

40 La presente divulgación se diseña para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por tanto, la presente divulgación se refiere a proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que puede proporcionarse en forma de un electrodo de múltiples capas a través de un procedimiento sencillo y mejorar el rendimiento de una batería de bajo coste, y a una batería secundaria de litio que incluye la misma.

45 **Solución técnica**

En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, tal como se define en la reivindicación 1, que incluye: un colector de corriente de electrodo negativo; una primera capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo y que incluye un primer material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un
50 material conductor; y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye un segundo material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un material conductor,

55 en el que el segundo material activo de electrodo negativo tiene un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con el primer material activo de electrodo negativo, y al menos uno del primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo está modificado en superficie, en el que la razón del ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo con respecto al ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo es de 1,5-18.

60 El segundo material activo de electrodo negativo puede estar modificado en superficie mediante hidrofiliación, o el primer material activo de electrodo negativo puede estar modificado en superficie mediante hidrofobización; o el segundo material activo de electrodo negativo puede estar modificado en superficie mediante hidrofiliación y el primer material activo de electrodo negativo puede estar modificado en superficie mediante hidrofobización al mismo
65 tiempo.

La razón del ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo con respecto al ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo es de 1,5-18.

5 La razón del ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo con respecto al ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo puede ser de 7-18.

El ángulo de contacto con el agua del primer activo de electrodo negativo puede ser de 95°-150° y el ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo puede ser de 5°-60°.

10 El ángulo de contacto con el agua del primer activo de electrodo negativo puede ser de 95°-150° y el ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo puede ser de 70°-90°.

15 El ángulo de contacto con el agua del primer activo de electrodo negativo puede ser de 70°-90° y el ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo puede ser de 5°-60°.

20 El electrodo negativo puede incluir además: una tercera capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye un tercer material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un material conductor, en el que el tercer material activo de electrodo negativo puede tener un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con el primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo.

En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, tal como se especifica en la reivindicación 8, que incluye las etapas de

25 preparar una suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo que incluye un primer material activo de electrodo negativo, un segundo material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico, un material conductor y un medio de dispersión, en el que el segundo material activo de electrodo negativo tiene un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con el primer material activo de electrodo negativo, y al menos uno del primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo está modificado en superficie;

30 permitir que el segundo material activo de electrodo negativo en la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo se mueva hacia la superficie superior de la suspensión en comparación con el primer material activo de electrodo negativo, provocando de ese modo la separación entre capas entre el segundo material activo de electrodo negativo y el primer material activo de electrodo negativo; y

40 aplicar la suspensión separada entre capas para una capa de mezcla de electrodo negativo al menos a una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, seguido por secado, para formar una primera capa de mezcla de electrodo negativo que incluye el primer material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor; y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye el segundo material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor.

45 Cuando un tercer material activo de electrodo negativo que tiene un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con el primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo, se incorpora adicionalmente a la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo en la etapa de preparar la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo, el tercer material activo de electrodo negativo en la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo se mueve hacia la superficie superior de la suspensión en comparación con el segundo material activo de electrodo negativo y el primer material activo de electrodo negativo para provocar la separación entre capas del tercer material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo y el primer material activo de electrodo negativo, sucesivamente, y

50 la suspensión separada entre capas para una capa de mezcla de electrodo negativo puede aplicarse al menos a una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, seguido por secado, para formar una primera capa de mezcla de electrodo negativo que incluye el primer material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor; una segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye el segundo material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor, y una tercera capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye el tercer material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor.

Todavía en otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en la que el electrodo negativo es el electrodo negativo definido anteriormente.

Efectos ventajosos

Según una realización de la presente divulgación, es posible evitar la necesidad de preparar una suspensión de electrodo negativo individual para formar un electrodo negativo de múltiples capas. No hay necesidad de etapas de aplicación y secado de la suspensión de electrodo negativo muchas veces, ya que puede obtenerse un electrodo negativo que incluye una capa de material activo de electrodo negativo de múltiples capas a través de una única etapa de aplicación y secado usando una única suspensión de electrodo negativo.

Dicho de otro modo, cuando se usan dos o más tipos de materiales activos de electrodo negativo que tienen diferentes ángulos de contacto con el agua en la suspensión de electrodo negativo, se produce la separación entre capas desde el lado superior al lado inferior de la suspensión en orden desde el ángulo de contacto con el agua más pequeño hasta el ángulo de contacto con el agua más grande y, por tanto, puede formarse un electrodo negativo de múltiples capas según el autoensamblaje sin necesidad de un proceso adicional. Como resultado, es posible mejorar el rendimiento de una batería, incluyendo el rendimiento y la vida útil, en comparación con un electrodo negativo de una sola capa. Además, es posible mejorar la rentabilidad, la adhesión de los electrodos y las características de vida útil de una batería, en comparación con el electrodo negativo de múltiples capas convencional obtenido mediante múltiples etapas de aplicación usando una pluralidad de suspensiones de electrodo negativo.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática que ilustra la hicrofilicidad y la hidrofobicidad dependiendo del ángulo de contacto con el agua.

La figura 2 es una vista esquemática que ilustra el método para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación.

La figura 3 es una vista esquemática que ilustra el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones preferidas de la presente divulgación con referencia a los dibujos adjuntos. Antes de la descripción, debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino que deben interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio de que se permite que el presente documento es sólo un ejemplo preferible con fines ilustrativos únicamente, y no pretende limitar el alcance de la divulgación. El alcance de la protección está definido por las reivindicaciones adjuntas.

La presente divulgación se refiere a proporcionar un electrodo negativo que tiene una estructura de múltiples capas derivada del autoensamblaje, sin necesidad de un proceso adicional, mediante el uso de dos o más tipos de materiales activos de electrodo negativo que tienen diferentes propiedades de superficie en una suspensión de electrodo negativo con el fin de resolver el problema de un procedimiento complicado que incluye preparar una suspensión de electrodo negativo individual para formar un electrodo negativo de múltiples capas y aplicar y secar la suspensión de electrodo negativo muchas veces según la técnica relacionada.

En general, una superficie sólida, tal como un metal o un polímero, tiene su energía superficial única, y tal energía superficial puede evaluarse midiendo el ángulo de contacto.

El ángulo con la superficie sólida formada cuando se traza una línea recta en la superficie de la gota de agua en un punto donde la gota de agua en estado estacionario está en contacto con el sólido se define como ángulo de contacto con el agua. Haciendo referencia a la figura 1, cuando el ángulo de contacto con el agua (θ) es pequeño, una gota de agua en forma de esfera pierde su forma más fácilmente sobre la superficie sólida y moja la superficie sólida. En este caso, la superficie sólida se considera hidrófila. Por el contrario, cuando el ángulo de contacto con el agua es grande, la gota de agua mantiene su forma esférica y no puede mojar la superficie sólida. En este caso, la superficie sólida se considera hidrófoba.

Tal como se usa en el presente documento, "ángulo de contacto con el agua" significa el ángulo formado entre la superficie de contacto del agua y la superficie de contacto de un material activo de electrodo negativo sobre la superficie del material activo de electrodo negativo. Un material activo de electrodo negativo que tiene un ángulo de contacto con el agua pequeño significa que la superficie del material activo de electrodo negativo tiene una alta humectabilidad (hidrofilicidad) y una alta energía superficial, mientras que un material activo de electrodo negativo que tiene un ángulo de contacto con el agua grande significa que la superficie del material activo de electrodo negativo tiene una baja humectabilidad (hidrofobicidad) y una baja energía superficial.

Por tanto, según la presente divulgación, entre las propiedades de superficie de un material activo de electrodo

negativo, el ángulo de contacto con el agua se controla de manera diferente para resolver el problema técnico mencionado anteriormente.

En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye: un colector de corriente de electrodo negativo; una primera capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo y que incluye un primer material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un material conductor; y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye un segundo material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un material conductor,

en el que el segundo material activo de electrodo negativo tiene un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con el primer material activo de electrodo negativo, y al menos uno del primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo está modificado en superficie.

Con el fin de dotar al segundo material activo de electrodo negativo de un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con el primer material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo puede estar modificado en superficie para tener un ángulo de contacto con el agua más pequeño, o el primer material activo de electrodo negativo puede estar modificado en superficie para tener un ángulo de contacto con el agua más grande.

El método de modificación de superficie puede ser cualquier método de modificación de superficie, siempre que cambie el ángulo de contacto con el agua de al menos uno del primer material de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo.

Los ejemplos particulares del método de modificación de superficie capaz de cambiar el ángulo de contacto con el agua de un material activo de electrodo negativo incluyen la modificación de superficie para reducir el ángulo de contacto con el agua mediante hidrofiliación o modificación de superficie para aumentar el ángulo de contacto con el agua mediante hidrofobización.

Según una realización de la presente divulgación, el segundo material activo de electrodo negativo puede estar modificado en superficie mediante hidrofiliación o el primer material activo de electrodo negativo puede estar modificado en superficie mediante hidrofobización; o el segundo material activo de electrodo negativo puede estar modificado en superficie mediante hidrofiliación y el primer material activo de electrodo negativo puede estar modificado en superficie mediante hidrofobización al mismo tiempo.

La razón del ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo con respecto al del segundo material activo de electrodo negativo puede ser de 1,5-18, 2-16, 2-14, 7-18 o 7-14. En el presente documento, la razón del ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo con respecto al del segundo material activo de electrodo negativo corresponde al valor de "a/b", cuando el ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo se toma como "a" y el del segundo material activo de electrodo negativo se toma como "b". Cuando la razón de los ángulos de contacto con el agua satisface el intervalo definido anteriormente, el primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo pueden añadirse a un medio de dispersión junto con un material conductor, un polímero aglutinante y un agente espesante, y luego se agita la suspensión resultante. Entonces, el primer material activo de electrodo negativo no se mezcla con el segundo material activo de electrodo negativo, sino que se separa claramente. Después de recubrir un colector de corriente con la suspensión, el primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo pueden formar una estructura de bicapa. Para aumentar la razón de ángulos de contacto con el agua a 18 o más, se requiere aumentar adicionalmente el ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo o reducir adicionalmente el ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo. Sin embargo, incluso cuando cada material activo de electrodo negativo se trata en superficie, no es fácil desde el punto de vista práctico aumentar o disminuir el ángulo de contacto con el agua a un nivel superior o inferior a un determinado valor.

Un material activo de electrodo negativo usado actualmente puede tener un ángulo de contacto con el agua de 70°-90°. Por ejemplo, el grafito natural tiene un ángulo de contacto con el agua de 70°.

Según una realización de la presente divulgación, cuando el segundo material activo de electrodo negativo está modificado en superficie mediante hidrofiliación, el ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo puede disminuirse hasta 5°-60°, 8°-40°, 8°-12°, 10°-40° o 20°-30°, y el ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo puede ser de 70°-100°.

Además, cuando el primer material activo de electrodo negativo está modificado en superficie mediante hidrofobización, el ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo puede aumentarse hasta 95°-150°, 100°-150°, 110°-144° o 140°-144°, y el ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo puede ser de 70°-100°.

Según una realización de la presente divulgación, el primer material activo de electrodo negativo puede tratarse mediante hidrofobización y el segundo material activo de electrodo negativo puede tratarse mediante hidrofiliación de modo que pueden prepararse dos tipos de materiales activos de electrodo negativo, en los que el primer material activo de electrodo negativo tiene un ángulo de contacto con el agua de 95°-150° y el segundo material activo de electrodo negativo tiene un ángulo de contacto con el agua de 5°-60°.

En una variante, sólo se trata el primer material activo de electrodo negativo mediante hidrofobización y el segundo material activo de electrodo negativo no se modifica en superficie, o sólo se trata el segundo material activo de electrodo negativo mediante hidrofiliación y el primer material activo de electrodo negativo no se modifica en superficie.

En el primer caso, el ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo puede ser de 95°-150° y el del segundo material activo de electrodo negativo puede ser de 70°-90°. En el segundo caso, el ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo puede ser de 70°-90° y el del segundo material activo de electrodo negativo puede ser de 5°-60°.

Según una realización de la presente divulgación, pueden usarse dos o más tipos de materiales activos de electrodo negativo que tienen diferentes ángulos de contacto con el agua, o pueden usarse tres o más tipos de materiales activos de electrodo negativo.

Por ejemplo, cuando se usan tres o más materiales activos de electrodo negativo que tienen diferentes ángulos de contacto con el agua, es posible proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye: un colector de corriente de electrodo negativo; una primera capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo y que incluye un primer material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un material conductor; una segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye un segundo material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un material conductor; y una tercera capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye un tercer material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un material conductor, en el que al menos uno del primer material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo y el tercer material activo de electrodo negativo está modificado en superficie de modo que el ángulo de contacto con el agua aumenta en el orden del tercer material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo y el primer material activo de electrodo negativo del más pequeño al más grande.

Según una realización de la presente divulgación, los ejemplos particulares del método para la modificación de superficie del material activo de electrodo negativo con el fin de cambiar el ángulo de contacto con el agua, específicamente, los del método para reducir el ángulo de contacto con el agua para aumentar la energía superficial, incluyen descarga corona de alta tensión, descarga de plasma de corriente continua, o similares.

La descarga corona de alta tensión se refiere a un método que incluye llenar un tanque de vacío con gas reactivo aproximadamente a la presión ambiental, ionizar el gas reactivo mediante los electrones liberados de un electrodo, formar plasma cargado negativa y positivamente en la misma medida electromagnética que los electrones, y permitir que los iones formados reaccionen sobre la superficie de un material activo de electrodo negativo para llevar a cabo la deposición o modificación de la superficie.

Además, los ejemplos particulares del método para aumentar el ángulo de contacto con el agua para reducir la energía superficial incluyen un método de recubrimiento con un material hidrófobo o un método para formar nanoestructuras superficiales. Por ejemplo, el método de recubrimiento con un material hidrófobo puede llevarse a cabo recubriendo la superficie de un material de electrodo negativo con un material hidrófobo, tal como alquiltriclorosilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltriethoxisilano, politetrafluoroetileno (PTFE), perfluoroalcoxiciano (PFA), diclorodimetilsilano (DDMS), perfluorodeciltriclorosilano (FDTS), fluorooctiltriclorosilano (FOTS) y octadeciltrimetoxisilano (OTMS), a vacío a una temperatura de 80-150 °C mediante deposición en fase de vapor o similar. Además, el método para formar nanoestructuras superficiales puede llevarse a cabo uniendo física/químicamente nanopartículas a la superficie de un material activo de electrodo negativo para formar nanoestructuras.

Ejemplos particulares del material activo de electrodo negativo incluyen material carbonoso, metal de litio, silicio o estaño capaces de intercalación/desintercalación con iones de litio. También pueden usarse óxidos metálicos, tales como TiO_2 y SnO_2 que tienen un potencial inferior a 2 V frente al litio. Preferiblemente, pueden usarse materiales carbonosos. Como material carbonoso, puede usarse tanto carbono poco cristalino como carbono altamente cristalino. Los ejemplos típicos de carbono poco cristalino incluyen carbono blando y carbono duro, y los de carbono altamente cristalino incluyen grafito natural, grafito Kish, grafito, carbono pirolítico, fibras de carbono a base de brea mesofásica, micropérlas de mesocarbono, breas mesofásicas y carbón cocido a alta temperatura, tales como los coques derivados del petróleo o de la brea de alquitrán de hulla.

Además, el material activo de electrodo negativo puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 1 a 30 μm , particularmente de 5 a 25 μm . Cuando el diámetro de partícula promedio del material activo de electrodo negativo satisface el intervalo definido anteriormente, es posible dispersar el material activo de electrodo negativo en una suspensión con facilidad y resolver el problema de la degradación de la capacidad de unión entre partículas durante los ciclos de carga/descarga repetidos provocado por el hinchamiento severo de las partículas debido a la intercalación de iones de litio.

Según la presente divulgación, "diámetro de partícula promedio" se refiere al diámetro de partícula correspondiente al 50 % de la distribución del diámetro de partícula. Por ejemplo, el diámetro promedio (D_{50}) de las partículas según una realización de la presente divulgación puede determinarse usando un método de difracción láser. En general, el método de difracción láser puede determinar un diámetro de partícula que varía desde la región submicrónica hasta varios mm y proporcionar resultados con alta reproducibilidad y alta resolución.

El aglutinante polimérico es un componente que ayuda a la unión entre un material activo de electrodo negativo y un material conductor y a la unión a un colector de corriente. Los ejemplos particulares del aglutinante polimérico incluyen diversos polímeros, tales como poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), caucho de estireno-butadieno, carboximetilcelulosa o similares. El aglutinante polimérico puede usarse en una cantidad de 1 a 10 partes en peso, particularmente de 1,2-8,7 partes en peso, y más particularmente de 1,5-8 partes en peso, basado en 100 partes en peso del material activo de electrodo negativo contenido en cada capa de mezcla.

El material conductor no está limitado particularmente, siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en una batería secundaria de litio. Los ejemplos particulares del material conductor incluyen grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo metálico, tal como polvo de aluminio o níquel; fibras cortas conductoras, tales como óxido de zinc o titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como dióxido de titanio; un polímero conductor tal como un derivado de polifenileno; o similares.

El material conductor puede usarse en una cantidad de 0,1-20 partes en peso, particularmente 0,5-15 partes en peso, y más particularmente 1-10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del material activo de electrodo negativo en la capa de mezcla de electrodo negativo.

En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que incluye las etapas de:

preparar una suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo que incluye un primer material activo de electrodo negativo, un segundo material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico, un material conductor y un medio de dispersión, en el que el segundo material activo de electrodo negativo tiene una energía superficial mayor en comparación con el primer material activo de electrodo negativo, y al menos uno del primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo está modificado en superficie;

permitir que el segundo material activo de electrodo negativo en la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo se mueva hacia la superficie superior de la suspensión en comparación con el primer material activo de electrodo negativo, provocando de ese modo la separación entre capas entre el segundo material activo de electrodo negativo y el primer material activo de electrodo negativo; y

aplicar la suspensión separada entre capas para una capa de mezcla de electrodo negativo al menos a una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, seguido por secado, para formar una primera capa de mezcla de electrodo negativo que incluye el primer material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor; y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye el segundo material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor.

En referencia a la figura 2, al menos uno del primer material 100 activo de electrodo negativo y el segundo material 200 activo de electrodo negativo se modifica primero en superficie, de modo que el segundo material 200 activo de electrodo negativo puede tener un ángulo de contacto con el agua más pequeño y una energía superficial mayor en comparación con el primer material 100 activo de electrodo negativo, y luego se prepara la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo usando los materiales 100, 200 activos de electrodo negativo primero y segundo obtenidos, un aglutinante polimérico, un material conductor y un medio de dispersión. El método para preparar una suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo puede ser cualquiera de los métodos convencionales para preparar una suspensión. Por ejemplo, el material conductor se dispersa en el medio de dispersión, añadiendo al mismo los materiales activos y el aglutinante polimérico, y llevando a cabo agitación y dispersión. Además, si se desea, puede incorporarse adicionalmente a la suspensión un agente espesante, tal como

carboximetilcelulosa (CMC), carboxietilcelulosa o polivinilpirrolidona.

Mientras se agita la suspensión preparada para una capa de mezcla de electrodo negativo a través de un proceso de agitación convencional, el segundo material 200 activo de electrodo negativo que tiene un ángulo de contacto con el agua relativamente más pequeño, mayor humectabilidad y mayor energía superficial se somete a autoensamblaje moviéndose hacia la porción de superficie de la suspensión, y por tanto se produce la separación entre capas entre el segundo material 200 activo de electrodo negativo y el primer material 100 activo de electrodo negativo desde la superficie superior a la superficie inferior.

En referencia a la figura 3, la superficie separada para una capa de mezcla de electrodo negativo se aplica al menos a una superficie de un colector 400 de corriente de electrodo negativo, seguido por secado, para obtener un electrodo 500 negativo que tiene una estructura de bicapa que incluye: una primera capa de mezcla de electrodo negativo que incluye el primer material 100 activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor; y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye el segundo material 200 activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor.

El colector de corriente de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3-500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está limitado particularmente, siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del colector de corriente de electrodo negativo incluyen cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono recocido, o cobre o acero inoxidable tratado en superficie con carbono, níquel, titanio, plata, etc., aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, de manera similar al colector de corriente de electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener finas irregularidades de superficie formadas en la superficie del mismo para aumentar la adhesión de un material activo de electrodo negativo, y puede tener diversas formas, tales como una película, hoja, lámina, red, cuerpo poroso, espuma o cuerpo de tela no tejida.

Además, la capa de mezcla de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación puede tener un grosor total de 50-300 μm , particularmente 80-120 μm . En particular, la primera capa de mezcla de electrodo negativo puede tener un grosor de 10-145 μm , particularmente de 30-60 μm , y la segunda capa de mezcla de electrodo negativo puede tener un grosor de 10-30 μm , particularmente de 20-25 μm . Cuando la capa de mezcla de electrodo negativo incluye además una tercera capa de mezcla de electrodo negativo, la tercera capa de mezcla de electrodo negativo puede tener un grosor de 10-145 μm , particularmente de 30-60 μm .

La suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo puede incluir además una carga. Tal carga es un componente capaz de inhibir el hinchamiento de un electrodo negativo y puede usarse opcionalmente. No existe ninguna limitación particular en la carga, siempre que sea un material fibroso sin provocar ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares de la carga incluyen polímeros olefinicos, tales como polietileno y polipropileno; materiales fibrosos, tales como fibras de vidrio y fibras de carbono; o similares.

El medio de dispersión puede incluir agua.

La aplicación puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, después de distribuir el material activo de electrodo negativo sobre la superficie superior del colector de corriente de electrodo negativo, puede dispersarse homogéneamente usando una rasqueta o similar. Además, la aplicación puede llevarse a cabo mediante fundición a presión, recubrimiento de coma, procedimiento de serigrafía o similares.

Aunque no existe ninguna limitación particular en el secado, el secado puede llevarse a cabo en un horno de vacío a 50-200 $^{\circ}\text{C}$ en 1 día.

Tal como se describió anteriormente, según una realización de la presente divulgación, pueden usarse dos o tres tipos de materiales activos de electrodo negativo que tengan diferentes ángulos de contacto con el agua.

Por ejemplo, cuando se usan tres tipos de materiales activos de electrodo negativo que tienen diferentes ángulos de contacto con el agua, el tercer material activo de electrodo negativo que tiene un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con los materiales activos de electrodo negativo primero y segundo, puede incorporarse adicionalmente en la etapa de preparar la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo.

En este caso, el tercer material activo de electrodo negativo en la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo se mueve hacia la superficie superior en comparación con los materiales activos de electrodo negativo primero y segundo para provocar la separación entre capas del tercer material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo y el primer material activo de electrodo negativo desde el lado superior al lado inferior de la suspensión. La superficie separada para una capa de mezcla de electrodo negativo se aplica al menos a una superficie del colector de corriente de electrodo negativo y luego se seca para formar la

primera capa de mezcla de electrodo negativo que incluye el primer material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor; la segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye el segundo material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor; y la tercera capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo y que incluye el tercer material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor.

Todavía en otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo y el electrodo positivo descritos anteriormente para una batería secundaria, y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo.

El electrodo positivo incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de mezcla de electrodo positivo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo. La capa de mezcla de electrodo positivo puede incluir un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante polimérico.

El material activo de electrodo positivo puede incluir óxido que contiene litio, y preferiblemente puede usarse un óxido de metal de transición que contiene litio. Los ejemplos particulares del óxido de metal de transición que contiene litio incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Li_xCoO_2 ($0,5 < x < 1,3$), Li_xNiO_2 ($0,5 < x < 1,3$), Li_xMnO_2 ($0,5 < x < 1,3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0,5 < x < 1,3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a + b + c = 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 < z < 2$), Li_xCoPO_4 ($0,5 < x < 1,3$), Li_xFePO_4 ($0,5 < x < 1,3$) y combinaciones de los mismos. El óxido de metal de transición que contiene litio puede estar recubierto con un metal, tal como aluminio (Al) u óxido metálico. Además del óxido de metal de transición que contiene litio, también pueden usarse sulfuro, seleniuro y haluro.

El colector de corriente de electrodo positivo no está limitado particularmente, siempre que tenga una alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del colector de corriente de electrodo positivo incluyen acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono recocido o aluminio o acero inoxidable tratado en superficie con carbono, níquel, titanio, plata o similares. El colector de corriente de electrodo positivo puede tener finas irregularidades de superficie formadas en la superficie del mismo para aumentar la adhesión de un material activo de electrodo positivo, y puede tener diversas formas, tales como una película, hoja, lámina, red, cuerpo poroso, espuma o cuerpo de tela no tejida.

El separador puede ser un sustrato polimérico poroso, y el tamaño de poro y la porosidad del sustrato polimérico poroso no están limitados particularmente, pero pueden ser de aproximadamente $0,01\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$ y aproximadamente el 10-95 %, respectivamente.

Además, el sustrato polimérico poroso puede incluir una capa de recubrimiento poroso que contiene partículas inorgánicas y un aglutinante polimérico sobre al menos una superficie del sustrato poroso para mejorar la resistencia mecánica e inhibir un cortocircuito entre el electrodo positivo y el negativo. electrodo.

Los ejemplos no limitativos del sustrato polimérico poroso incluyen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, poliariletercetona, polieterimida, poliamidaimida, polibencimidazol, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), copolímero de olefina cíclica, poli(sulfuro de fenileno), polietileno-naftaleno y combinaciones de los mismos.

Además, la batería secundaria incluye además un electrolito. El electrolito puede incluir un disolvente orgánico usado actualmente y una sal de litio, pero no se limita a ellos.

Los ejemplos particulares del anión de la sal de litio pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

Los ejemplos típicos del disolvente orgánico incluyen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de dipropilo, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, carbonato de vinileno, sulfurano, γ -butirolactona, sulfito de propileno y tetrahidrofurano.

En particular, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, que son carbonatos cíclicos entre los disolventes orgánicos de carbonato, tienen una viscosidad alta y una constante dieléctrica alta y disocian bien la sal de litio en un electrolito. Además, es posible preparar un electrolito que tenga una alta electroconductividad, más preferiblemente, cuando se usan tales carbonatos cíclicos en combinación con carbonatos lineales de baja

viscosidad y baja constante dieléctrica, tales como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, en una razón adecuada.

Además, el electrolito puede incluir adicionalmente piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éteres cíclicos, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzono, azufre, colorantes de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol y tricloruro de aluminio con el fin de mejorar las características de carga/descarga, resistencia a la llama o similares. Opcionalmente, el electrolito puede incluir además un disolvente que contiene halógeno, tal como tetracloruro de carbono o trifluoroetileno, con el fin de conferir ausencia de combustibilidad. El electrolito puede incluir además gas dióxido de carbono para mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura. Además, el electrolito puede incluir además carbonato de fluoroetileno (FEC), propensultona (PRS), carbonato de fluoropropileno (FPC) o similares.

La batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación puede obtenerse interponiendo el separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para formar un conjunto de electrodos, introduciendo el conjunto de electrodos en una carcasa de batería cilíndrica o una carcasa de batería prismática, y luego inyectando el electrolito en la misma. De otro modo, la batería secundaria de litio se puede obtener apilando los conjuntos de electrodos, impregnando el apilamiento con el electrolito e introduciendo el producto resultante en una carcasa de batería, seguido de sellado.

La carcasa de batería usada en el presente documento puede ser una usada convencionalmente en la técnica. No existe ninguna limitación particular en el aspecto de la batería dependiendo del uso. Por ejemplo, la batería puede ser una batería cilíndrica, prismática, de tipo bolsa o de tipo botón.

La batería secundaria de litio según la presente divulgación puede usarse para una celda de batería usada como fuente de alimentación para un dispositivo compacto, y puede usarse preferiblemente como una batería unitaria para un módulo de batería de tamaño medio o grande que incluye una pluralidad de celdas de batería. Los ejemplos particulares de tales baterías de tamaño medio o grande incluyen vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos híbridos enchufables, sistemas de almacenamiento de energía o similares, pero no se limitan a los mismos.

A continuación en el presente documento se describirán ejemplos con más detalle de modo que la presente divulgación pueda entenderse con facilidad. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden realizarse de muchas formas diferentes y no deben considerarse limitados a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en ellos. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proporcionan para que la presente divulgación sea minuciosa y completa.

Ejemplo 1

Se sometió grafito natural que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 11 μm a deposición en fase de vapor con perfluorodeciltriclorosilano (FDTS) a vacío a 100 °C durante 10 minutos para preparar un primer material activo de electrodo negativo que tenía un ángulo de contacto con el agua de 140°.

Se sometió grafito natural que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 16 μm a tratamiento con plasma en las siguientes condiciones para preparar un segundo material activo de electrodo negativo que tenía un ángulo de contacto con el agua de 10°.

El tratamiento con plasma se llevó a cabo usando un sistema de plasma acoplado inductivamente que forma plasma de alta densidad en alto vacío. El gas de entrada incluía O_2 y gas Ar y se ajustó a una velocidad de flujo de 40 sccm. Las otras condiciones de procesamiento fueron las siguientes: fuente de alimentación de 50 W, presión de 6 mTorr y tiempo de tratamiento de 1 minuto.

El primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo preparados tal como se describió anteriormente, negro de carbono como material conductor, y carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes se mezclaron con agua como medio de dispersión a una razón en peso de 95,8:1:1,7:1,5 para proporcionar una suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo. En este caso, el primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo se usaron a una razón en peso de 1:1. Se agitó la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo a 70 rpm durante 30 minutos. Como resultado, el segundo material activo de electrodo negativo se separó como la capa superior de la suspensión y el primer material activo de electrodo negativo se separó como la capa inferior de la suspensión. Entonces, se aplicó la suspensión separada entre capas para una capa de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de corriente de cobre y se secó en un horno de vacío a 130 °C, y luego se llevó a cabo prensado para obtener un electrodo negativo que tenía una estructura de bicapa.

Además, se usó metal de Li como contraelectrodo y se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo negativo y el metal de Li para formar un conjunto de electrodos, y se inyectó en el mismo un electrolito que contenía

el 0,5 % en peso de carbonato de vinileno y LiPF_6 1 M disuelto en un disolvente mixto de carbonato de etilmetilo (EMC) con carbonato de etileno (EC) a una razón en volumen de 7:3, proporcionando de ese modo una media celda de tipo botón de litio.

5 Ejemplo 2

Se obtuvo un electrodo negativo que tenía una estructura de bicapa y una media celda de tipo botón de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó grafito natural no tratado en superficie (ángulo de contacto con el agua 70°) que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $11\ \mu\text{m}$ como primer material activo de electrodo negativo, se usó grafito natural tratado con plasma que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $16\ \mu\text{m}$ y un ángulo de contacto con el agua de 10° como segundo material activo de electrodo negativo.

Ejemplo 3

Se obtuvo un electrodo negativo que tenía una estructura de bicapa y una media celda de tipo botón de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó grafito natural que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $11\ \mu\text{m}$ y se había sometido a deposición en fase de vapor con perfluorodeciltriclorosilano (FDTS) a $100\ ^\circ\text{C}$ durante 10 minutos de modo que pudiera tener un ángulo de contacto con el agua de 140° , como primer material activo de electrodo negativo, y se usó grafito natural no tratado en superficie que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $15\ \mu\text{m}$ y un ángulo de contacto con el agua de 70° como segundo material activo de electrodo negativo.

Ejemplo 4

Se sometió grafito natural que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $11\ \mu\text{m}$ a deposición en fase de vapor con perfluorodeciltriclorosilano (FDTS) a vacío a $100\ ^\circ\text{C}$ durante 30 minutos para preparar un primer material activo de electrodo negativo que tenía un ángulo de contacto con el agua de 144° .

Se sometió grafito natural que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $16\ \mu\text{m}$ a tratamiento con plasma en las siguientes condiciones para preparar un segundo material activo de electrodo negativo que tenía un ángulo de contacto con el agua de 8° .

El tratamiento con plasma se llevó a cabo usando un sistema de plasma acoplado inductivamente que forma plasma de alta densidad en alto vacío. El gas de entrada incluía O_2 y gas Ar y se ajustó a una velocidad de flujo de 40 sccm. Las otras condiciones de procesamiento fueron las siguientes: fuente de alimentación de 50 W, presión de 6 mTorr y tiempo de tratamiento de 30 minutos.

El primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo preparados tal como se describió anteriormente, negro de carbono como material conductor, y carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes se mezclaron con agua como medio de dispersión a una razón en peso de 95,8:1:1,7:1,5 para proporcionar una suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo. En este caso, el primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo se usaron a una razón en peso de 1:1. Se agitó la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo a 70 rpm durante 30 minutos. Como resultado, el segundo material activo de electrodo negativo se separó como la capa superior de la suspensión y el primer material activo de electrodo negativo se separó como la capa inferior de la suspensión. Entonces, se aplicó la suspensión separada entre capas para una capa de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de corriente de cobre y se secó en un horno de vacío a $130\ ^\circ\text{C}$, y luego se llevó a cabo prensado para obtener un electrodo negativo que tenía una estructura de bicapa.

Además, se usó metal de Li como contraelectrodo y se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo negativo y el metal de Li para formar un conjunto de electrodos, y se inyectó en el mismo un electrolito que contenía el 0,5 % en peso de carbonato de vinileno y LiPF_6 1 M disuelto en un disolvente mixto de carbonato de etilmetilo (EMC) con carbonato de etileno (EC) a una razón en volumen de 7:3, proporcionando de ese modo una media celda de tipo botón de litio.

Ejemplo 5

Se sometió grafito natural que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $11\ \mu\text{m}$ a deposición en fase de vapor con perfluorodeciltriclorosilano (FDTS) a vacío a $100\ ^\circ\text{C}$ durante 30 minutos para preparar un primer material activo de electrodo negativo que tenía un ángulo de contacto con el agua de 144° .

Se sometió grafito natural que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $16\ \mu\text{m}$ a tratamiento con plasma en las siguientes condiciones para preparar un segundo material activo de electrodo negativo que tenía un ángulo de contacto con el agua de 12° .

El tratamiento con plasma se llevó a cabo usando un sistema de plasma acoplado inductivamente que forma plasma de alta densidad en alto vacío. El gas de entrada incluía O_2 y gas Ar y se ajustó a una velocidad de flujo de 40 sccm. Las otras condiciones de procesamiento fueron las siguientes: fuente de alimentación de 50 W, presión de 6 mTorr y tiempo de tratamiento de 30 segundos.

5 Se sometió grafito natural que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 16 μm a tratamiento con plasma en las siguientes condiciones para preparar un tercer material activo de electrodo negativo que tenía un ángulo de contacto con el agua de 8°.

10 El tratamiento con plasma se llevó a cabo usando un sistema de plasma acoplado inductivamente que forma plasma de alta densidad en alto vacío. El gas de entrada incluía O_2 y gas Ar y se ajustó a una velocidad de flujo de 40 sccm. Las otras condiciones de procesamiento fueron las siguientes: fuente de alimentación de 50 W, presión de 6 mTorr y tiempo de tratamiento de 30 minutos.

15 El primer material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo y el tercer material activo de electrodo negativo preparados tal como se describió anteriormente, negro de carbono como material conductor, y carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes se mezclaron con agua como medio de dispersión a una razón en peso de 95,8:1:1,7:1,5 para proporcionar una suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo. En este caso, el primer material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo y el tercer material activo de electrodo negativo se usaron a una razón en peso de 1:1:1. Se agitó la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo a 70 rpm durante 30 minutos. Como resultado, el tercer material activo de electrodo negativo se separó como la capa superior de la suspensión, el segundo material activo de electrodo negativo se separó como la capa intermedia de la suspensión, y el primer material activo de electrodo negativo se separó como la capa inferior de la suspensión. Entonces, se aplicó la suspensión separada entre capas para una capa de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de corriente de cobre y se secó en un horno de vacío a 130 °C, y luego se llevó a cabo prensado para obtener un electrodo negativo que tenía una estructura de tres capas.

30 Además, se usó metal de Li como contraelectrodo y se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo negativo y el metal de Li para formar un conjunto de electrodos, y se inyectó en el mismo un electrolito que contenía el 0,5 % en peso de carbonato de vinileno y $LiPF_6$ 1 M disuelto en un disolvente mixto de carbonato de etilmetilo (EMC) con carbonato de etileno (EC) a una razón en volumen de 7:3, proporcionando de ese modo una media celda de tipo botón de litio.

35 Ejemplo comparativo 1

Se usó grafito natural no tratado en superficie (ángulo de contacto con el agua de 70°) que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 11 μm como primer material activo de electrodo negativo. Se usó grafito natural no tratado en superficie (ángulo de contacto con el agua de 70°) que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 16 μm como segundo material activo de electrodo negativo.

45 El primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo preparados tal como se describió anteriormente, negro de carbono como material conductor, y carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes se mezclaron con agua como medio de dispersión a una razón en peso de 95,8:1:1,7:1,5 para proporcionar una suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo. Entonces, se aplicó la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de corriente de cobre y se secó en un horno de vacío a 130 °C, y luego se llevó a cabo prensado para obtener un electrodo negativo que tenía una estructura de monocapa.

50 Además, se usó metal de Li como contraelectrodo y se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo negativo y el metal de Li para formar un conjunto de electrodos, y se inyectó en el mismo un electrolito que contenía el 0,5 % en peso de carbonato de vinileno y $LiPF_6$ 1 M disuelto en un disolvente mixto de carbonato de etilmetilo (EMC) con carbonato de etileno (EC) a una razón en volumen de 7:3, proporcionando de ese modo una media celda de tipo botón de litio.

55 Ejemplo comparativo 2

Se usó grafito natural no tratado en superficie (ángulo de contacto con el agua de 70°) que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 11 μm como primer material activo de electrodo negativo. Se usó grafito natural no tratado en superficie (ángulo de contacto con el agua de 70°) que tenía un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 16 μm como segundo material activo de electrodo negativo.

65 El primer material activo de electrodo negativo preparado tal como se describió anteriormente, negro de carbono como material conductor, y carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes se mezclaron con agua como medio de dispersión a una razón en peso de 95,8:1:1,7:1,5 para proporcionar una

suspensión para una primera capa de mezcla de electrodo negativo. El segundo material activo de electrodo negativo preparado tal como se describió anteriormente, negro de carbono como material conductor, y carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes se mezclaron con agua como medio de dispersión a una razón en peso de 95,8:1:1,7:1,5 para proporcionar una suspensión para una segunda capa de mezcla de electrodo negativo.

Entonces se aplicó la suspensión para una segunda capa de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de corriente de cobre y se secó en un horno de vacío a 130 °C, y luego se llevó a cabo prensado. Después de eso, se aplicó la suspensión para una primera capa de mezcla de electrodo negativo sobre la segunda capa de mezcla de electrodo negativo y se secó en un horno de vacío a 130 °C, y luego se llevó a cabo prensado para obtener un electrodo negativo que tenía una estructura de bicapa.

Además, se usó metal de Li como contraelectrodo y se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo negativo y el metal de Li para formar un conjunto de electrodos, y se inyectó en el mismo un electrolito que contenía el 0,5 % en peso de carbonato de vinileno y LiPF_6 1 M disuelto en un disolvente mixto de carbonato de etilmetilo (EMC) con carbonato de etileno (EC) a una razón en volumen de 7:3, proporcionando de ese modo una media celda de tipo botón de litio.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvieron un electrodo negativo y una media celda de tipo botón de litio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2, excepto en que después de que la suspensión para una primera capa de mezcla de electrodo negativo se aplicó a un colector de corriente de cobre, se secó en un horno de vacío a 130 °C y se llevó a cabo prensado, se aplicó la suspensión para una segunda capa de mezcla de electrodo negativo sobre la primera capa de mezcla de electrodo negativo, se secó en un horno de vacío a 130 °C y se llevó a cabo prensado para obtener un electrodo negativo que tenía una estructura de bicapa.

Resultados de la evaluación

(1) Método para evaluar el ángulo de contacto con el agua

Se conformó un material activo de electrodo negativo dando lugar a gránulos que tenían una densidad de 1,6 g/cc y se midió el ángulo de contacto con el agua (agua desionizada) usando un sistema de medición de ángulo de contacto (Surface Electoptics Co., SEO300A).

(2) Método para evaluar las características de vida útil de la batería

Cada una de las medias celdas de tipo botón de litio según los ejemplos 1-5 y los ejemplos comparativos 1-3 se cargó a temperatura ambiente (23 °C) con una tasa de 0,5 C (cargando a 0,3 C en un modo de corriente constante, cargando a 4,2 V en un modo de tensión constante, corte de 0,005 C) y se descargó a una tasa de 0,5 C (descarga a 0,3 C en un modo de corriente constante, corte de 3,0 V) y los ciclos de carga/descarga se repitieron 50 veces para determinar el mantenimiento de la capacidad. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

(3) Método para evaluar la adhesión (gf) del electrodo negativo

Cada uno de los electrodos negativos según los ejemplos 1-5 y los ejemplos comparativos 1-3 se cortó a un intervalo de 20 mm y se fijó a un portaobjetos de vidrio. Entonces se llevó a cabo una prueba de desprendimiento de 180° mientras se desprendía el colector de corriente para determinar la resistencia al desprendimiento (adhesión). El resultado de la prueba se registra como un valor promedio después de determinar la resistencia al desprendimiento de al menos 5 muestras. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

[Tabla 1]

	Razón de ángulo de contacto con el agua (ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo) / (ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo)	Razón de ángulo de contacto con el agua (ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo) / (ángulo de contacto con el agua del tercer material activo de electrodo negativo)	Mantenimiento de capacidad (%) [(capacidad después de 50 ciclos) / (capacidad de 1 ciclo) x 100]	Adhesión del electrodo negativo (gf)
Ej. 1	14	-	91	38
Ej. 2	7	-	91	35
Ej. 3	2	-	91	27
Ej. 4	18	-	91	39

ES 2 970 667 T3

Ej. 5 (estructura de tres capas)	12	1,5	91	39
Ej. comp. 1	1	-	65	15
Ej. comp. 2	1	-	88	27
Ej. comp. 3	1	-	87	26

La presente divulgación se ha descrito en detalle. Sin embargo, debe entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos, si bien indican realizaciones preferidas de la divulgación, se facilitan únicamente a modo de ilustración.

REIVINDICACIONES

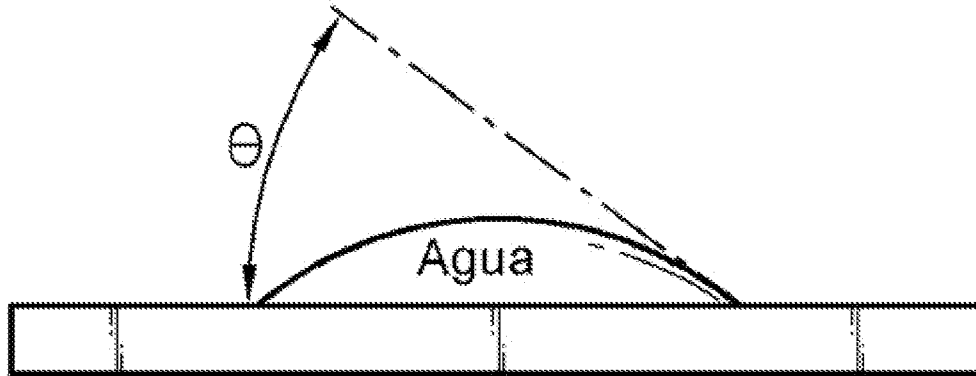
1. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende: un colector de corriente de electrodo negativo; una primera capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo y que comprende un primer material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un material conductor; y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que comprende un segundo material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un material conductor,
en el que el segundo material activo de electrodo negativo tiene un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con el primer material activo de electrodo negativo, y al menos uno del primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo está modificado en superficie, en el que la razón del ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo con respecto al ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo es de 1,5-18, y en el que el ángulo de contacto con el agua se determina tal como se describe en la memoria descriptiva.
2. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el segundo material activo de electrodo negativo está modificado en superficie mediante hidrofiliación, o el primer material activo de electrodo negativo está modificado en superficie mediante hidrofobización; o el segundo material activo de electrodo negativo está modificado en superficie mediante hidrofiliación y el primer material activo de electrodo negativo está modificado en superficie mediante hidrofobización al mismo tiempo.
3. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la razón del ángulo de contacto con el agua del primer material activo de electrodo negativo con respecto al ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo es de 7-18.
4. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el ángulo de contacto con el agua del primer activo de electrodo negativo es de 95°-150° y el ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo es de 5°-60°.
5. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el ángulo de contacto con el agua del primer activo de electrodo negativo es de 95°-150° y el ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo es de 70°-90°.
6. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el ángulo de contacto con el agua del primer activo de electrodo negativo es de 70°-90° y el ángulo de contacto con el agua del segundo material activo de electrodo negativo es de 5°-60°.
7. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además: una tercera capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo y que comprende un tercer material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico y un material conductor, en el que el tercer material activo de electrodo negativo tiene un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con el primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo.
8. Método para fabricar el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende las etapas de
preparar una suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo que comprende un primer material activo de electrodo negativo, un segundo material activo de electrodo negativo, un aglutinante polimérico, un material conductor y un medio de dispersión, en el que el segundo material activo de electrodo negativo tiene un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con el primer material activo de electrodo negativo, y al menos uno del primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo está modificado en superficie;
permitir que el segundo material activo de electrodo negativo en la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo se mueva hacia la superficie superior de la suspensión en comparación con el primer material activo de electrodo negativo, provocando de ese modo la separación entre capas entre el segundo material activo de electrodo negativo y el primer material activo de electrodo negativo; y
aplicar la suspensión separada entre capas para una capa de mezcla de electrodo negativo al menos a una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, seguido por secado, para formar una primera capa de mezcla de electrodo negativo que comprende el primer material activo de electrodo negativo,

aglutinante polimérico y el material conductor; y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que comprende el segundo material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor.

- 5 9. Método para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 8, en el que cuando un tercer material activo de electrodo negativo que tiene un ángulo de contacto con el agua más pequeño en comparación con el primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo, se incorpora adicionalmente a la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo en la etapa de preparar la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo, el
- 10 tercer material activo de electrodo negativo en la suspensión para una capa de mezcla de electrodo negativo se mueve hacia la superficie superior de la suspensión en comparación con el segundo material activo de electrodo negativo y el primer material activo de electrodo negativo para provocar la separación entre capas del tercer material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo y el primer material activo de electrodo negativo, sucesivamente, y
- 15 la suspensión separada entre capas para una capa de mezcla de electrodo negativo se aplica al menos a una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, seguido por secado, para formar una primera capa de mezcla de electrodo negativo que comprende el primer material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor; una segunda capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que comprende el segundo material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor,
- 20 y una tercera capa de mezcla de electrodo negativo posicionada sobre la superficie superior de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo y que comprende el tercer material activo de electrodo negativo, aglutinante polimérico y el material conductor.
- 25 10. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en el que el electrodo negativo se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

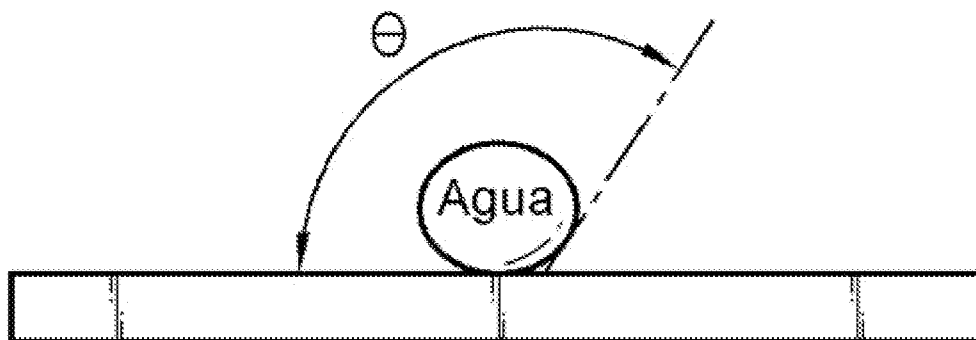
FIG. 1

Ángulo de contacto pequeño
Hidrófilo



(a)

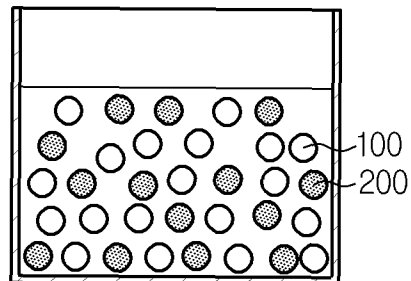
Ángulo de contacto grande
Hidrófobo



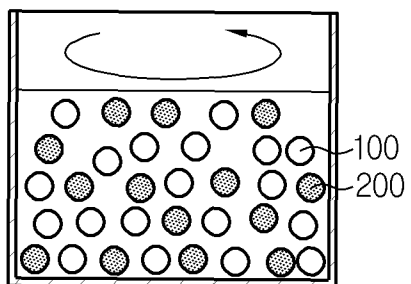
(b)

FIG. 2

300



300



300

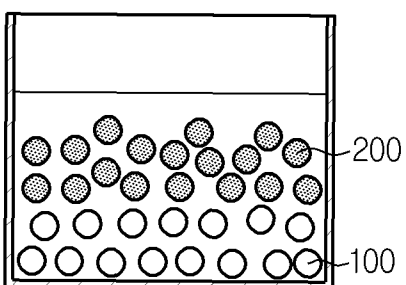


FIG. 3

500

