

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 260**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36	(2006.01)	H01M 4/1393	(2010.01)
H01M 4/485	(2010.01)		
H01M 4/38	(2006.01)		
H01M 4/58	(2010.01)		
H01M 4/587	(2010.01)		
H01M 4/62	(2006.01)		
H01M 10/0525	(2010.01)		
H01M 4/131	(2010.01)		
H01M 4/133	(2010.01)		
H01M 4/1391	(2010.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2019** **PCT/KR2019/001125**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2019** **WO19147083**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2019** **E 19743649 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024** **EP 3686972**

54 Título: **Material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio, electrodo negativo para batería secundaria de litio que incluye el mismo y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

25.01.2018 KR 20180009495

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHIN, SUN-YOUNG;
KIM, JE-YOUNG;
LEE, SU-MIN y
LEE, YONG-JU

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 985 260 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

Material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio, electrodo negativo para batería secundaria de litio que incluye el mismo y batería secundaria de litio que incluye el mismo

Campo técnico

La presente solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0009495 presentada el 25 de enero de 2018 en la República de Corea.

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

Antecedentes de la técnica

Recientemente, se ha prestado cada vez más atención a la tecnología de almacenamiento de energía. Los esfuerzos de investigación y desarrollo de dispositivos electroquímicos se han intensificado cada vez más, a medida que la aplicación de la tecnología de almacenamiento de energía se ha extendido a la energía para teléfonos móviles, videocámaras y ordenadores portátiles, e incluso a la energía para vehículos eléctricos. Entre estos dispositivos electroquímicos, las baterías secundarias han sido las más destacadas, ya que son recargables. En particular, las baterías secundarias de litio tienen las ventajas de una alta tensión de funcionamiento y una gran densidad de energía.

Se han usado diversos tipos de materiales carbonosos capaces de intercalar/desintercalar litio, incluyendo grafito artificial, grafito natural y carbono duro, como materiales activos de electrodo negativo para baterías secundarias de litio. Entre ellos, el grafito tiene una tensión de descarga baja de -0,2 V cuando se compara con el litio y, por tanto, una batería que usa grafito como material activo de electrodo negativo muestra una tensión de descarga alta de 3,6 V. Además, el grafito es un excelente material activo que proporciona una ventaja en lo que se refiere a la densidad de energía y tiene una excelente reversibilidad. Sin embargo, cuando se usa grafito como material activo, la batería resultante muestra una capacidad indeseablemente baja.

Para resolver el problema mencionado anteriormente, se usa un compuesto a base de óxido de silicio en combinación con un material carbonoso de electrodo negativo, tal como por el grafito, como material activo de electrodo negativo en el caso de los vehículos eléctricos (VE), tales como los vehículos híbridos eléctricos (VHE).

Sin embargo, cuando se usa un compuesto a base de óxido de silicio en combinación con grafito como material activo de electrodo negativo, el compuesto a base de óxido de silicio muestra un alto grado de hinchamiento/contracción durante la carga/descarga, lo que provoca el desprendimiento del material activo de electrodo negativo de un colector de corriente de electrodo negativo.

Además, cuando se usa grafito artificial en forma de partículas secundarias para reducir el hinchamiento que se produce debido al uso de grafito artificial como material activo de electrodo negativo y para mejorar las características de carga/características de salida de alta velocidad, tales partículas secundarias de grafito artificial tiene el problema de la degradación de la adhesión entre materiales activos o entre un material activo y un colector de corriente debido a la forma de sus partículas.

Divulgación

Problema técnico

La presente divulgación se refiere a proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que usa un material compuesto a base de óxido de silicio y grafito como materiales activos de electrodo negativo, y garantiza un nivel predeterminado de adhesión entre una capa de material activo de electrodo negativo y un colector de corriente de electrodo negativo.

La presente divulgación también se refiere a proporcionar una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo.

Solución técnica

Según la primera realización de la presente divulgación, se proporciona un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye un material compuesto a base de óxido de silicio representado por $M-SiO_x$ (en la que $0 < x \leq 2$, y M es Li o Mg), grafito artificial y grafito natural esferoidizado; en el que el grafito natural esferoidizado está presente en una cantidad del 5 % en peso al 15 % en peso basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado; el grafito natural

esferoidizado tiene una densidad de compactación de 0,9 g/cc o más; y el contenido total de impurezas de N, O y H en el grafito natural esferoidizado es de 200 ppm a 1000 ppm basado en 0,1 g del grafito natural esferoidizado.

5 Según la segunda realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en la primera realización, en el que el grafito natural esferoidizado está presente en una cantidad del 7 % en peso al 13 % en peso basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado.

10 Según la tercera realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en la primera o en la segunda realización, en el que el contenido total de impurezas de N, O y H en el grafito natural esferoidizado es de 250-800 ppm basado en 0,1 g del grafito natural esferoidizado.

15 Según la cuarta realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a tercera, que consiste en el material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado.

20 Según la quinta realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a cuarta, en el que el grafito natural esferoidizado tiene una densidad de compactación de 0,9 g/cc-1,2 g/cc.

25 Según la sexta realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a quinta, en el que las partículas de grafito natural esferoidizado tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 8 μm a 25 μm .

Según la séptima realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a sexta, en el que el material compuesto a base de óxido de silicio se forma mediante ensamblaje de dominios, y los dominios incluyen cada uno de: i) Si, ii) SiO_x ($0 < x \leq 2$), o iii) silicato de M (en el que M es Li o Mg).

30 Según la octava realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a séptima, en el que el material compuesto a base de óxido de silicio está presente en una cantidad del 3 % en peso al 15 % en peso basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado.

35 Según la novena realización de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a octava e incluye además un polímero aglutinante, en el que el polímero aglutinante es un polímero aglutinante acuoso.

40 Según la décima realización de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo tal como se define en la novena realización.

45 **Efectos ventajosos**

El material activo de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación incluye un material compuesto a base de óxido de silicio, grafito artificial y grafito natural esferoidizado, con la condición de que el grafito natural esferoidizado que tiene un intervalo de contenido de impurezas y una densidad de compactación específicos se use en una razón de composición específica, y de ese modo muestre una excelente fuerza de adhesión entre una capa de material activo de electrodo negativo y un colector de corriente de electrodo negativo. Además, una batería secundaria de litio obtenida usando el material activo de electrodo negativo muestra características de alta capacidad, larga vida útil y bajo hinchamiento.

55 **Descripción de los dibujos**

La figura 1 es una imagen fotográfica que ilustra el desprendimiento del material activo de electrodo negativo de un colector de corriente del electrodo negativo, en el electrodo negativo según el ejemplo comparativo 1.

60 **Mejor modo**

65 En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye un material compuesto a base de óxido de silicio representado por M-SiO_x (en la que $0 < x \leq 2$, y M es Li o Mg), grafito artificial y grafito natural, en el que el grafito natural es grafito natural esferoidizado; el grafito natural esferoidizado está presente en una cantidad del 5 % en peso al 15 % en peso basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado; en

el que el grafito natural esferoidizado tiene una densidad de compactación de 0,9 g/cc o más; y el contenido total de impurezas de N, O y H en el grafito natural esferoidizado es de 200 ppm a 1000 ppm basado en 0,1 g del grafito natural esferoidizado.

El material activo de electrodo negativo según la presente divulgación puede incluir un material compuesto a base de óxido de silicio, grafito artificial y grafito natural esferoidizado, en el que el material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado pueden incorporarse en forma de una mezcla. El material activo de electrodo negativo según la presente divulgación puede incluir simplemente el material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado, en el que sólo el material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado pueden incorporarse en forma de una mezcla.

El grafito natural esferoidizado está presente en una cantidad del 5 % en peso al 15 % en peso, o del 7 % en peso al 13 % en peso, basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado en el material activo de electrodo negativo. Cuando el contenido del grafito natural esferoidizado es menor del 5 % en peso, no es posible garantizar un nivel de adhesión deseado entre una capa de material activo de electrodo negativo y un colector de corriente de electrodo negativo. Cuando el contenido del grafito natural esferoidizado es mayor del 15 % en peso, puede degradarse el rendimiento de la batería, tal como el mantenimiento de la capacidad.

El grafito natural esferoidizado tiene una densidad de compactación de 0,9 g/cc o más. Preferiblemente, el grafito natural esferoidizado tiene una densidad de compactación de 0,9 g/cc a 1,2 g/cc. En general, a medida que aumenta la densidad de compactación, puede aumentarse el grado de esferoidización, puede aumentarse la densidad de empaquetamiento de un electrodo, y puede aumentarse el contenido de impurezas de N, O y H. Sin embargo, cuando el grafito natural esferoidizado tiene una densidad de compactación excesivamente alta, pueden formarse muchos defectos en la estructura del grafito durante un proceso de esferoidización artificial de grafito en escamas, dando como resultado la degradación de las características de vida útil de una batería. Cuando el grafito natural esferoidizado tiene una densidad de compactación menor de 0,9 g/cc, no es posible obtener un efecto de mejora de la adhesión debido a tal grado de esferoidización excesivamente bajo.

Tal como se usa en el presente documento, "densidad de compactación" se refiere a la densidad aparente del polvo obtenido haciendo vibrar un recipiente en una condición predeterminada cuando se llena el recipiente con polvo. La densidad de compactación se determina usando un instrumento de prueba SEISHIN (KYT-4000) después de introducir 20 g de una muestra en un recipiente de muestra para la determinación de la densidad de compactación y llevando a cabo compactación por golpeo 1000 veces desde una altura de caída de 5 mm.

El grafito natural esferoidizado incluye impurezas de N, O y H y el peso combinado de impurezas de N, O y H es de 200 ppm a 1000 ppm, de 250 ppm a 800 ppm, o de 300 ppm a 700 ppm, en el que cada uno del contenido de N, O y H es mayor de 0 ppm. Cuando el peso combinado de impurezas de N, O y H es menor que el límite inferior, el grafito natural esferoidizado se vuelve hidrófobo, lo que provoca una disminución en la fuerza de unión con un polímero aglutinante, en particular un polímero aglutinante acuoso (por ejemplo, caucho de estireno-butadieno). Esto da como resultado la degradación de la adhesión de material activo-material activo y de la adhesión de material activo-colector de corriente en un electrodo negativo. Además, cuando el peso combinado de las impurezas de N, O y H es mayor del 1000 ppm, aumentan las reacciones secundarias con un electrolito, dando como resultado la degradación de las características de vida útil de una batería.

Tales impurezas de N, O y H están presentes en el grafito natural esferoidizado, ya que se forman algunos defectos en la estructura de carbonos alineados en forma de hexágono en el grafito o en la capa de recubrimiento de C de la superficie mientras que el grafito se extrae como material de grafito en bruto de una mina, con los procedimientos repetidos de tratamiento con ácido para eliminar impurezas, con un procedimiento de esferoidización para esferoidizar grafito escamoso, con un procedimiento de recubrimiento de superficie con brea y un procedimiento de carbonización, y luego se unen impurezas, tales como N, O y H, a tales porciones defectuosas.

Dado que durante los procedimientos descritos anteriormente están presentes impurezas de N, O y H, las impurezas están presentes no sólo en la superficie de las partículas del grafito natural esferoidizado, sino también en el interior de las partículas.

El contenido de impurezas de N, O y H en el grafito natural esferoidizado puede controlarse mediante varios métodos. Como ejemplo no limitativo, el uso de grafito natural esferoidizado, en general, implica un alto contenido de impurezas. Además, cuando el grafito natural esferoidizado se recubre con brea o similar, se lleva a cabo un tratamiento térmico para la carbonización a alta temperatura de 1000-1300 °C y el contenido de impurezas disminuye durante el tratamiento térmico. Además, cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo artificialmente a aproximadamente 500 °C bajo una atmósfera de oxígeno, la superficie del grafito natural esferoidizado puede oxidarse provocando un aumento en el contenido de impurezas. A medida que aumenta la temperatura de carbonización, se reduce el contenido de impurezas de N, O y H. Cuando la temperatura de carbonización es baja o no se lleva a cabo ninguna carbonización, el contenido de impurezas de N, O y H puede aumentar excesivamente.

Tal como se usa en el presente documento, el peso combinado de las impurezas de N, O y H se determina introduciendo 0,1 g de una muestra de grafito natural esferoidizado que va a someterse a prueba en un crisol, e introduciendo el crisol en un analizador ONH para determinar el peso (la concentración). Por tanto, tal como se usa en el presente documento, "el peso combinado de impurezas de N, O y H en un grafito natural esferoidizado (proporcionado en una unidad de ppm)" se basa en 0,1 g de "un grafito natural esferoidizado", a menos que se indique lo contrario.

Las partículas de grafito natural esferoidizado pueden tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 8 μm a 25 μm , preferiblemente de 10 μm a 20 μm , en forma de partículas secundarias. Cuando el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las partículas de grafito natural esferoidizado en forma de partículas secundarias es menor que el límite inferior, aumenta el contenido de polímero espesante/aglutinante, tal como carboximetilcelulosa/caucho de estireno-butadieno, lo que dificulta de manera indeseable llevar a cabo el recubrimiento de electrodos. En este caso, aumentan las reacciones secundarias entre las partículas de grafito natural esferoidizado y un electrolito, dando como resultado una degradación indeseable de las características de vida útil/almacenamiento. Cuando el diámetro de partícula promedio es mayor que el límite superior, las partículas de grafito natural esferoidizado pueden provocar el bloqueo de un filtro tras el recubrimiento con suspensión, o similares.

Además, las partículas de grafito natural esferoidizado tienen un área de superficie específica BET de 1 m^2/g a 10 m^2/g , preferiblemente de 2 m^2/g a 5 m^2/gramo . Dentro del intervalo de área de superficie específica BET definido anteriormente, es posible garantizar un área de contacto grande con un electrolito sin usar una cantidad excesiva de polímero aglutinante, para facilitar la intercalación/desintercalación de litio y para reducir la reactancia de una batería.

En el presente documento, el área de superficie específica BET se determina mediante un método general de medición de la adsorción y desorción de gas nitrógeno por unidad de peso. Como instrumento de ensayo, puede usarse NOVA-1200 (marca comercial).

El material compuesto a base de óxido de silicio que puede usarse según la presente divulgación puede representarse por M-SiO_x (en la que $0 < x \leq 2$, y M es Li o Mg). Más particularmente, M-SiO_x está en forma de un material compuesto formado por el ensamblaje de dominios de tamaño nanométrico, y cada uno de los dominios incluye: i) Si, ii) SiO_x ($0 < x \leq 2$), o iii) silicato de M (en el que M es Li o Mg). En el presente documento, x puede ser 1, pero no se limita a ello. El contenido de elemento M no está limitado particularmente, siempre que no inhiba significativamente el efecto del silicio. Por ejemplo, el elemento M puede estar presente en una cantidad de 1 mol o menos por mol de átomos de silicio presentes en el material compuesto a base de óxido de silicio. En el presente documento, el silicato de M puede doparse con SiO_x o puede unirse a SiO_x .

El material compuesto a base de óxido de silicio puede ser cristalino o amorfo. Según una realización de la presente divulgación, el óxido de silicio puede incluir una pluralidad de fases de silicio que incluyen silicio cristalino solo. En particular, las fases de silicio pueden distribuirse homogéneamente e incrustarse/enterrarse en una matriz que incluya el material compuesto a base de óxido de silicio. Dicho de otro modo, las fases de silicio pueden estar dispersas y distribuidas homogéneamente en la matriz. La fase de silicio es un grupo formado por el ensamblaje de uno o más cristales de silicio, y puede estar presente un solo grupo o dos o más grupos.

El material compuesto a base de óxido de silicio puede tener una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie del mismo, y la capa de recubrimiento de carbono puede estar unida, adherida o recubierta sobre la superficie del material de óxido de silicio. Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, la capa de recubrimiento tiene un grosor de 10 nm a 150 nm. Dentro del intervalo definido anteriormente, el límite superior del grosor de la capa de recubrimiento puede ser de 100 nm, 80 nm, 70 nm o 50 nm, y el límite inferior del mismo puede ser de 15 nm, 25 nm, 35 nm o 50 nm.

Las partículas secundarias del material compuesto a base de óxido de silicio que incluyen una capa de recubrimiento de carbono pueden tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 0,5 μm a 10 μm , o de 1 μm a 6 μm . Cuando el diámetro de partícula promedio (D_{50}) del material compuesto a base de óxido de silicio es menor que el límite inferior, la capa de material activo de electrodo negativo puede tener una densidad disminuida y la oxidación adicional aumenta provocando una disminución en la capacidad. Cuando el diámetro de partícula promedio es mayor que el límite superior, las características de velocidad pueden degradarse o puede producirse una degradación de las características de vida útil debido al hinchamiento volumétrico.

Tal como se usa en el presente documento, "diámetro de partícula promedio (D_{50})" significa el valor determinado como valor promedio en peso D_{50} (diámetro de partícula cuando el peso acumulado llega a ser el 50 % del peso total) en la distribución de tamaño de partícula determinada mediante difracción de haz de láser.

La capa de recubrimiento de carbono puede incluir carbono amorfo o cristalino. Por ejemplo, la capa de recubrimiento de carbono puede estar presente en forma de carbono duro formado por pirólisis de diversos materiales orgánicos, tales como una resina fenólica o resina de furano, o en forma de carbono blando formado por

la carbonización de coque, coque acicular, brea de alquitrán de hulla o brea de petróleo. Además, la capa de recubrimiento de carbono puede formarse mediante deposición química en fase de vapor (CVD) suministrando un compuesto suministrador de carbono, tal como metano.

El material compuesto a base de óxido de silicio puede estar presente en una cantidad del 3 % en peso al 15 % en peso o del 3 % en peso al 10 % en peso basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado. Cuando el contenido del material compuesto a base de óxido de silicio es menor que el límite inferior, es difícil proporcionar una batería con alta capacidad. Cuando el contenido del material compuesto a base de óxido de silicio es mayor que el límite superior, puede disminuirse la adhesión entre el material activo y el colector de corriente debido al hinchamiento/la contracción repetidos de las partículas de material compuesto a base de óxido de silicio.

Aunque la forma del material compuesto a base de óxido de silicio no está limitada particularmente, puede tener una forma esférica o elíptica pero no se limita a ello.

Según una realización de la presente divulgación, el SiO_x ($0 < x \leq 2$) no reacciona con el Li y no provoca intercalación/desintercalación de Li durante la carga de una batería. Aunque el Si forma un material compuesto con Li para contribuir a la carga/descarga de una batería, tiene el problema de que se produce un cambio severo de volumen durante la carga/descarga. Para solucionar el problema, se ha desarrollado un material de electrodo negativo que usa Si microcristalino o un material compuesto de Si con SiO_2 . Sin embargo, el SiO_2 forma Li_2O o Li-S-O durante la carga inicial generando capacidad irreversible de manera indeseable. Por tanto, la presente divulgación ha prestado atención en reducir la generación de tal capacidad irreversible inicial incorporando un elemento metálico que tenga una fuerza de unión igual a o mayor que la fuerza de unión del Li a un material compuesto a base de óxido de silicio. Según una realización de la presente divulgación, el metal (M) es Mg o Li, preferiblemente Mg. Además, el material compuesto a base de óxido de silicio incluye silicato de magnesio (silicato de Mg), en el que el silicato de Mg incluye al menos uno de MgSiO_3 y Mg_2SiO_4 . En el material compuesto a base de óxido de silicio, el silicato metálico y el óxido de silicio están presentes en un estado tal que los elementos de cada fase difunden de modo que la superficie límite de una fase está unida a la de otra fase (es decir, las fases están unidas a entre sí a nivel atómico), y por tanto experimentan pocos cambios de volumen durante la intercalación/desintercalación de iones de litio y no producen agrietamiento de las partículas del material compuesto a base de óxido de silicio ni siquiera después de cargas/descargas repetidas.

Además, según una realización de la presente divulgación, el metal (M) puede estar presente en una cantidad del 4 % en peso al 20 % en peso, del 4 % en peso al 16 % en peso, o del 4 % en peso al 10 % en peso basado en el 100 % en peso del material compuesto a base de óxido de silicio. Cuando el contenido de metal (M) satisface el intervalo anterior, es posible mejorar la eficiencia al tiempo que se minimiza una disminución en la capacidad.

Según todavía otra realización de la presente divulgación, la unidad cristalina de Si puede tener un tamaño de 1 nm a 15 nm en el material compuesto a base de óxido de silicio. Cuando el tamaño del cristal de Si, es decir, el tamaño de la unidad cristalina es mayor que el intervalo definido anteriormente, pueden degradarse las características de vida útil.

Mientras tanto, se prefiere que el SiO_x ($0 < x \leq 2$) pueda micronizarse de modo que no pueda observarse la cristalinidad a través de difracción de rayos X (XRD).

El grafito artificial que puede usarse según la presente divulgación puede ser grafito artificial usado de manera convencional en la técnica. Por ejemplo, tal grafito artificial puede estar en forma de partículas escamosas. Además, el grafito artificial puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 1 μm a 50 μm , de 5 μm a 35 μm , o de 10 μm a 25 μm . Cuando el diámetro de partícula promedio de las partículas de grafito artificial es menor que 1 μm , no es fácil pulverizar el grafito artificial al tamaño deseado y se requiere una mayor cantidad de energía. Cuando el diámetro de partícula promedio es mayor del 50 μm , lleva más tiempo difundir el litio a la capa de material activo de electrodo negativo, dando como resultado la degradación de la tasa de carga/descarga.

Según la presente divulgación, el grafito artificial puede formar la cantidad restante del material activo de electrodo negativo, excepto por el material compuesto de óxido de silicio y el grafito natural esferoidizado.

Las partículas de grafito artificial pueden tener un área de superficie específica BET de 0,4 m^2/g a 5 m^2/g , o de 0,5 m^2/g a 3,5 m^2/g . Dentro del intervalo de área de superficie específica BET definido anteriormente, es posible garantizar un área de contacto grande con un electrolito sin usar una cantidad excesiva de polímero aglutinante, para facilitar la intercalación/desintercalación de litio y para reducir la reactancia de una batería.

Las partículas de grafito artificial pueden tener una densidad aparente (tiempo de compactación por golpeteo 0) de 0,7 g/cm^3 o más, y pueden tener una densidad de compactación de 0,8 g/cm^3 a 1,6 g/cm^3 .

El material compuesto a base de óxido de silicio, grafito natural esferoidizado y grafito artificial se usa para el

material activo de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación, y se dispersa en un disolvente, tal como un disolvente orgánico o agua, junto con un material conductor y un polímero aglutinante en la razón de composición definida anteriormente para formar una suspensión de mezcla de electrodo negativo. Entonces, se recubre con la suspensión al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, seguido por prensado y secado, para obtener un electrodo negativo.

El polímero aglutinante se usa para unir partículas de material activo y para retener un producto conformado. Los ejemplos no limitativos del polímero aglutinante incluyen politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), caucho de estireno butadieno (SBR). Tales aglutinantes se clasifican en un aglutinante a base de disolvente (es decir, un aglutinante que usa un disolvente orgánico como disolvente), como el poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), y un aglutinante acuoso (es decir, un aglutinante que usa agua como disolvente), como el caucho de estireno-butadieno (SBR). El aglutinante acuoso es económico y ecológico y no es perjudicial para la salud del trabajador, a diferencia del aglutinante a base de disolvente. Además, el aglutinante acuoso tiene un mayor efecto aglutinante en comparación con el aglutinante a base de disolvente y, por tanto, puede aumentar la razón de material activo por el mismo volumen para proporcionar una alta capacidad. Preferiblemente, el aglutinante acuoso es SBR. Tal como se conoce ampliamente en la técnica, tal aglutinante acuoso puede dispersarse en agua junto con un agente espesante tal como carboximetilcelulosa (CMC) de manera que pueda aplicarse a un electrodo. El polímero aglutinante puede usarse en una cantidad de 0,7 partes a 3 partes en peso basado en 100 partes en peso del contenido en sólidos total usado para la suspensión de material activo de electrodo. En particular, en el caso de un electrodo negativo que usa un aglutinante acuoso y un agente espesante, el peso combinado del aglutinante y el agente espesante puede ser de 1,5 partes a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso del contenido en sólidos total usado para la suspensión de material activo de electrodo.

No existe ninguna limitación particular en el material conductor, siempre que no provoque ningún cambio químico en un dispositivo electroquímico. En general, los ejemplos particulares de material conductor incluyen negro de acetileno, negro de humo, negro de Denka, grafito, fibras de carbono, nanotubos de carbono, polvo metálico, óxido metálico conductor, material conductor orgánico o similares.

El disolvente usado para formar un electrodo puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona o dimetilacetamida, o agua. Los disolventes pueden usarse solos o en combinación. Sin embargo, cuando se forma una suspensión de electrodo negativo, se usa preferiblemente agua como disolvente. Se prefiere que el disolvente se use en una cantidad tal que el material activo de electrodo, el aglutinante y el material conductor puedan disolverse y dispersarse en el mismo, teniendo en cuenta el grosor de recubrimiento de la suspensión y el rendimiento de producción.

El electrodo negativo forma un conjunto de electrodos junto con un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo y un separador, y el conjunto de electrodos y un electrolito se reciben en una carcasa para proporcionar una batería secundaria de litio.

El material activo de electrodo positivo puede seleccionarse de un compuesto estratificado tal como óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) u óxido de litio y níquel (LiNiO_2), o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición; un óxido de litio y manganeso representado por la fórmula química de $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (en la que y es 0-0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 o LiMnO_2 ; un óxido de litio y cobre (Li_2CuO_2); u óxido de vanadio tal como LiV_3O_8 , V_2O_5 o $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; un óxido de níquel-litio en sitio de Ni representado por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (en la que M es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, e y es 0,01-0,3); un óxido compuesto ternario de litio y manganeso representado por la fórmula química de $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (en la que M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, e y es 0,01-0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn_2O_4 en la que Li está sustituido parcialmente con un ion de metal alcalinotérreo; un compuesto de disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; óxido compuesto ternario de litio y metal de transición representado por la fórmula química de $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$); o similares, pero no se limita a ello.

El material activo de electrodo positivo puede dispersarse en un disolvente orgánico junto con un polímero aglutinante, material conductor y otros aditivos para formar una suspensión de mezcla de electrodo positivo, y con la suspensión puede recubrirse al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo positivo, seguido por secado y prensado, para formar un electrodo positivo.

Los ejemplos no limitativos del colector de corriente de electrodo positivo incluyen lámina compuesta por aluminio, níquel o una combinación de los mismos, y los del colector de corriente de electrodo negativo incluyen lámina compuesta por cobre, oro, níquel, aleación de cobre o una combinación de los mismos.

El polímero aglutinante, el material conductor y otros aditivos usados para el electrodo positivo pueden ser iguales o diferentes de los usados para el electrodo negativo. Véase la descripción anterior con referencia al electrodo negativo.

El electrolito incluye componentes de electrolito convencionales, tales como una sal de electrolito y un disolvente orgánico. La sal de electrolito que puede usarse es una a sal que tiene una estructura de A^+B^- , en la que A^+ incluye un catión de metal alcalino tal como Li^+ , Na^+ , K^+ o una combinación de los mismos y B^- incluye un anión tal como

PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ o una combinación de los mismos. En particular, se prefiere una sal de litio. Por ejemplo, puede usarse LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ o una combinación de los mismos.

El disolvente orgánico usado en combinación con el electrolito puede incluir un disolvente conocido actualmente, tal como un disolvente de carbonato cíclico; disolvente de carbonato de revestimiento; disolvente de éster; disolvente de nitrilo; disolvente de fosfato; o una combinación de los mismos, en el que el disolvente puede incluir un sustituyente de halógeno o no. Por ejemplo, el disolvente orgánico que puede usarse incluye carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilo y metilo (EMC), gamma-butirolactona (GBL), carbonato de fluoroetileno (FEC), formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de pentilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, propionato de butilo o una combinación de los mismos.

La batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación puede proporcionarse en forma de batería cilíndrica, prismática, de tipo bolsa o de tipo botón, pero su carcasa o forma exterior no se limita a ellas.

La batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación puede incluir cualquier batería secundaria de litio convencional, tal como una batería secundaria de metal litio, una batería secundaria de iones de litio, una batería secundaria de polímero de litio o una batería secundaria de polímero de iones de litio.

Modo para la divulgación

Los ejemplos se describirán con más detalle a continuación en el presente documento 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, y transmita completamente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

En una cámara se mezclaron Si/SiO_2 a 1:1 y se permitió que la mezcla se evaporara en estado gaseoso a 1400 °C. En otra cámara, también se permite que se evapore el Mg en estado gaseoso a 750 °C. Entonces, se permitió que la mezcla y el Mg reaccionaran entre sí en estado gaseoso y luego se enfriaron para realizar la precipitación en un estado a granel sobre una placa. El material precipitado en estado a granel se pulverizó finamente mediante un procedimiento de molienda hasta un tamaño de $D_{50} = 5 \mu\text{m}$. El material pulverizado se introdujo en un horno tubular y se introdujo gas metano en el mismo bajo una atmósfera de gas argón para llevar a cabo el recubrimiento de carbono mediante deposición química en fase de vapor (CVD), proporcionando así el 5 % en peso de Mg-SiO_x ($0 < x \leq 2$) recubierto con carbono. El material compuesto resultante a base de óxido de silicio representado por Mg-SiO_x ($0 < x \leq 2$) incluía: i) Si, ii) SiO_x ($x < 0 \leq 2$), y iii) silicato de Mg, cada uno en forma de un dominio de tamaño nanométrico, según lo determinado mediante el análisis de espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inducido (ICP-AES) y difracción de rayos X ($\text{CuK}\alpha$). Más particularmente, el material compuesto a base de óxido de silicio tenía una estructura de matriz en la que los dominios de Si estaban rodeados con dominios de dióxido de silicio (SiO_2) y dominios de silicato de magnesio, más particularmente dominios de MgSiO_3 y Mg_2SiO_4 .

Se pulverizó coque de petróleo hasta un diámetro (D_{50}) de 7 μm y se sometió a grafitización a 3.000 °C. Luego, se mezcló con un aglutinante de brea y se conformó para dar partículas secundarias. Después de eso, se llevó a cabo carbonización a 1.100 °C bajo atmósfera de nitrógeno (N_2) para obtener grafito artificial que tenía un diámetro (D_{50}) de 16,1 μm en forma de partículas secundarias.

Mientras tanto, se sometió grafito natural escamoso, como material de partida, a un procedimiento de esferoidización, se recubrió con brea, se carbonizó a 1.100 °C y se pulverizó hasta obtener un diámetro (D_{50}) de 16,5 μm . De esta manera, se preparó grafito natural esferoidizado que tenía una densidad de compactación de 0,95 g/cc, en el que el contenido total de impurezas de N, O y H era 451 ppm basado en 0,1 g de grafito natural esferoidizado.

Se mezclaron el material compuesto a base de óxido de silicio representado por Mg-SiO_x ($0 < x \leq 2$), el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado a una razón en peso de 5:85:10 para preparar un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio. Por tanto, el contenido de grafito natural esferoidizado fue del 10 % en peso basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado, y el contenido de material compuesto a base de óxido de silicio fue del 5 % en peso basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado.

Se introdujeron el material activo de electrodo negativo resultante: Super-C (marca comercial) como material conductor: carboximetilcelulosa (CMC) como agente espesante: caucho de estireno-butadieno (SBR) como polímero aglutinante, en agua en una razón en peso de 95:1:1:3 para preparar una suspensión de electrodo negativo. La suspensión del electrodo negativo se recubrió con lámina de cobre y se cortó para dar un área de 1,4875 cm², seguido de prensado y secado, para obtener un electrodo negativo.

Además, se usó el electrodo negativo y el metal litio como contraelectrodo para formar un conjunto de electrodos con un separador de polipropileno interpuesto entre ambos electrodos. Se preparó un electrolito no acuoso añadiendo LiPF₆ 1 M a un disolvente orgánico obtenido mezclando carbonato de etileno con carbonato de etilmetilo en una razón en volumen de 3:7 y añadiendo carbonato de vinileno al mismo en una concentración del 1 % en peso. Luego, se inyectó el electrolito no acuoso en el conjunto de electrodos para obtener una media celda secundaria tipo botón (CHC).

Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usaron el material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado a una razón en peso de 5:95:0.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usaron el material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado a una razón en peso de 5:75:20.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó grafito natural esferoidizado que tenía una densidad de compactación de 0,7 g/cc y un contenido total de impurezas de N, O y H de 1986 ppm basado en 0,1 g de grafito natural esferoidizado.

Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó grafito natural esferoidizado que tenía una densidad de compactación de 0,69 g/cc y un contenido total de impurezas de N, O y H de 416 ppm basado en 0,1 g de grafito natural esferoidizado.

Ejemplo comparativo 5

Se obtuvo un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó grafito natural esferoidizado que tenía una densidad de compactación de 1,0 g/cc y un contenido total de impurezas de N, O y H de 161 ppm basado en 0,1 g de grafito natural esferoidizado.

Ejemplo comparativo 6

Se obtuvo un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó grafito natural esferoidizado que tenía una densidad de compactación de 1,01 g/cc y un contenido total de impurezas de N, O y H de 1148 ppm basado en 0,1 g de grafito natural esferoidizado.

Ejemplo de prueba 1: Adhesión y mantenimiento de la capacidad

Para evaluar la adhesión, se fijó una cinta de doble cara sobre un portaobjetos y se cortó cada uno de los electrodos negativos según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1-6 para dar un tamaño de 1 cm x 12 cm y se unieron al mismo de manera que la capa de material activo de electrodo negativo podía disponerse sobre el portaobjetos. Luego, se usó una máquina de prueba de desprendimiento para llevar a cabo un desprendimiento de 180° de modo que la capa de material activo de electrodo negativo pudiera desprenderse del portaobjetos a una velocidad de 30 cm/min, y se determinó la fuerza en ese momento.

Además, para evaluar el mantenimiento de la capacidad, cada una de las baterías secundarias de litio según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1-6 se cargó/descargó dos veces a 0,1 C/0,1 C y se sometió a ciclos de carga/descarga 50 veces a 0,5 C/0,5 C, y luego se determinó el mantenimiento de la capacidad (%).

Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

[Tabla 1]

	Material activo de electrodo negativo	Densidad de compactación del grafito natural esferoidizado (g/cc)	Contenido total de impurezas de N, O y H del grafito natural esferoidizado (ppm)	Adhesión del electrodo negativo (gf/cm)	Mantenimiento de la capacidad después de 50 ciclos (%)
	Material compuesto de silicio : grafito artificial : grafito natural esferoidizado (% en peso)				
Ej. 1	5:85:10	0,95	451	21	94,1
Ej. comp. 1	5:95:0	Ninguna	Ninguno	11	94,9
Ej. comp. 2	5:75:20	0,95	451	26	85,3
Ej. comp. 3	5:85:10	0,7	1986	16	81,6
Ej. comp. 4	5:85:10	0,69	416	13	87,8
Ej. comp. 5	5:85:10	1,0	161	15	91,6
Ej. comp. 6	5:85:10	1,01	1148	22	83,1

Puede observarse a partir de los resultados anteriores que el ejemplo 1 según la presente divulgación muestra adhesión del electrodo negativo y mantenimiento de la capacidad después de 50 ciclos excelentes.

- 5 Por el contrario, la batería secundaria de litio según el ejemplo comparativo 1 muestra excelentes características de vida útil, pero tiene un problema de mala adhesión entre la capa de material activo de electrodo negativo y el colector de corriente de electrodo negativo, ya que no utiliza grafito natural. Una adhesión tan baja puede resultar más problemática en el caso de la producción en masa en comparación con la fabricación de una pequeña cantidad de electrodos a nivel de laboratorio. Esto se debe a que el recubrimiento/secado de la suspensión de material activo
- 10 de electrodo puede realizarse rápidamente en el caso de la producción en masa y, por tanto, el desprendimiento del material activo de electrodo del colector de corriente de electrodo puede llegar a ser más grave. En el ejemplo comparativo 1, el material activo de electrodo se desprende del colector de corriente de electrodo, particularmente del borde del colector de corriente de electrodo, debido a la baja adhesión, y por tanto el colector de corriente de electrodo queda expuesto. Esto se muestra en la figura. 1.
- 15 El electrodo negativo según el ejemplo comparativo 2 muestra la adhesión más alta, pero la batería secundaria de litio que usa el electrodo negativo muestra características de vida útil deficientes.
- 20 En el ejemplo comparativo 3 que usa using grafito natural esferoidizado que tiene baja densidad de compactación, tanto la adhesión del electrodo negativo como el mantenimiento de la capacidad son deficientes. En el ejemplo comparativo 4, tanto la adhesión del electrodo negativo como el mantenimiento de la capacidad son deficientes. El ejemplo comparativo 5 muestra una adhesión deficiente del electrodo negativo y el ejemplo comparativo 6 muestra un mantenimiento deficiente de la capacidad.

25

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende un material compuesto a base de óxido de silicio representado por $M-SiO_x$, en la que $0 < x \leq 2$ y M es Li o Mg, grafito artificial y grafito natural esferoidizado; en el que el grafito natural esferoidizado está presente en una cantidad del 5 % en peso al 15 % en peso basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado; el grafito natural esferoidizado tiene una densidad de compactación de 0,9 g/cc o más; y el contenido total de impurezas de N, O y H en el grafito natural esferoidizado es de 200 ppm a 1000 ppm basado en 0,1 g del grafito natural esferoidizado.
2. Material activo de electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el grafito natural esferoidizado está presente en una cantidad del 7 % en peso al 13 % en peso basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado.
3. Material activo de electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el contenido total de impurezas de N, O y H en el grafito natural esferoidizado es de 250 ppm a 800 ppm basado en 0,1 g del grafito natural esferoidizado.
4. Material activo de electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que consiste en el material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado.
5. Material activo de electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el grafito natural esferoidizado tiene una densidad de compactación de 0,9 g/cc a 1,2 g/cc.
6. Material activo de electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que las partículas de grafito natural esferoidizado tienen un diámetro de partícula promedio D_{50} de 8 μm a 25 μm , en el que D_{50} es el diámetro de partícula cuando el peso acumulado llega a ser el 50 % del peso total en la distribución de tamaño de partícula determinada mediante difracción de haz de láser.
7. Material activo de electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el material compuesto a base de óxido de silicio se forma mediante ensamblaje de dominios, y los dominios comprenden cada uno de: i. Si, ii. SiO_x en el que $0 < x \leq 2$, o iii. silicato de M, en el que M es Li o Mg.
8. Material activo de electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el material compuesto a base de óxido de silicio está presente en una cantidad del 3 % en peso al 15 % en peso basado en el peso combinado del material compuesto a base de óxido de silicio, el grafito artificial y el grafito natural esferoidizado.
9. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende el material activo de electrodo negativo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y que comprende además un polímero aglutinante, en el que el polímero aglutinante es un polímero aglutinante acuoso.
10. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo según la reivindicación 9.

FIG. 1

