

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 960 214**

51 Int. Cl.:

C01B 32/158 (2007.01)

C01B 32/162 (2007.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 50/417 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2020** **PCT/KR2020/003212**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2020** **WO20180163**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2020** **E 20765527 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2023** **EP 3915937**

54 Título: **Nanotubo de carbono, electrodo que incluye nanotubo de carbono, y batería secundaria**

30 Prioridad:

07.03.2019 KR 20190026479

08.03.2019 KR 20190027180

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
01.03.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, TAE GON;
JUNG, WANG MO;
YOON, KWANG WOO;
SON, SEUNG YONG;
CHAE, BYUNG JOON;
PARK, SIN YOUNG;
SOHN, SE HUI;
LEE, DAE JIN;
LEE, BO RAM;
KIM, HAK YOON;
KIM, SEUL KI y
HWANG, JIN YOUNG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 960 214 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

Nanotubo de carbono, electrodo que incluye nanotubo de carbono, y batería secundaria

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un nanotubo de carbono que tiene un $La(100)$ de menos de 7,0 nm cuando se mide mediante XRD y un área de superficie específica de 100 m²/g a 196 m²/g, y a un electrodo y a una batería secundaria que incluyen el nanotubo de carbono.

10

Antecedentes de la técnica

A medida que el desarrollo de la tecnología y la demanda de dispositivos móviles han aumentado en los últimos años, ha aumentado rápidamente la demanda de baterías secundarias como fuente energía. Por consiguiente, se han llevado a cabo diversos estudios sobre baterías que pueden cumplir diversas necesidades. En particular, se ha llevado a cabo activamente investigación sobre una batería secundaria de litio que tiene alta densidad de energía y excelentes propiedades de ciclo y de vida útil como fuente de alimentación para tales dispositivos.

15

Una batería secundaria de litio significa una batería que incluye un electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo capaz de la intercalación/desintercalación de iones de litio, un electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo capaz de la intercalación/desintercalación de iones de litio, y un electrolito no acuoso que contiene iones de litio en un conjunto de electrodo que tiene un separador microporoso interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

20

El electrodo positivo y/o el electrodo negativo pueden incluir un material conductor para mejorar la conductividad. Normalmente, se usa principalmente un material conductor viscoso tal como negro de carbono, y con el fin de mejorar adicionalmente la conductividad, también se usan un material conductor lineal tal como un nanotubo de carbono y una nanofibra de carbono y un material conductor plano tal como un grafeno.

25

El grafeno tiene la ventaja de que tiene una excelente conductividad eléctrica. Sin embargo, aunque es ventajoso formar un grafeno como capa única con el fin de mejorar la conductividad, el procedimiento para fabricar el mismo en forma de una capa única es muy complicado, de modo que aumenta el coste de fabricación. Por otro lado, cuando un grafeno tiene un grosor mayor de o igual a un nivel deseado, existe el problema de que el efecto de mejorar la conductividad eléctrica es insuficiente. Además, incluso cuando un grafeno que tiene un grosor de un nivel deseado de 10 nm o menos se usa como material conductor, resulta difícil migrar fácilmente en una disolución de electrolito en un electrodo debido al excesivo contacto superficial del grafeno, de modo que aumenta la resistencia del electrodo, dando como resultado el deterioro en el rendimiento de una batería.

30

Mientras tanto, un nanotubo de carbono típico correspondiente al material conductor lineal tiene una excelente conductividad eléctrica, pero tiene una cristalinidad excesivamente alta y, por tanto, tiene una baja flexibilidad y es rígido. Por tanto, resulta difícil que el nanotubo de carbono se adhiera sin problemas a lo largo de la superficie de una partícula de material activo, y el nanotubo de carbono se dispone linealmente en un espacio tridimensional al azar. Por consiguiente, se reduce la probabilidad de que el nanotubo de carbono y la partícula de material activo estén interconectados. Por consiguiente, se reduce un punto o un área de contacto entre la partícula de material activo y el nanotubo de carbono, lo que dificulta garantizar una ruta conductora, y existe el problema de que aumenta la resistencia de una batería. Además, el nanotubo de carbono típico no se dispersa sin problemas en una suspensión para formar un electrodo, de modo que la resistencia en el electrodo no es uniforme, y existe el problema de que se deterioran las propiedades de vida útil de una batería.

40

Normalmente, con el fin de resolver los problemas anteriores de un nanotubo de carbono, se ha usado un método que controla o bien la viscosidad de una dispersión de material conductor en la que se dispersa previamente el nanotubo de carbono o bien el tipo de un agente de dispersión incluido conjuntamente en la dispersión de material conductor. Sin embargo, un método de este tipo no cambia las propiedades físicas del propio nanotubo de carbono, por lo que presenta una limitación en la resolución de los problemas anteriormente mencionados.

50

Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, vol. 24, n.º 5, págs. 345-352 divulga el procesamiento y la caracterización de alótropos de carbono, incluyendo nanotubos de carbono de pared múltiple, mediante purificación y tratamiento químicos en una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico.

55

60 Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un nanotubo de carbono capaz de adherirse sin problemas a una partícula de material activo y dispersarse uniformemente en un electrodo, reduciendo de ese modo la resistencia del electrodo y mejorando las propiedades de vida útil de una batería, y un electrodo y una batería secundaria que

65

incluyen el nanotubo de carbono.

Solución técnica

5 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un nanotubo de carbono que tiene

(a) un La(100) de menos de 7,0 nm cuando se mide mediante XRD;

10 (b) un área de superficie específica de 100 m²/g a 196 m²/g;

(c) un valor de B-A de 0,70 nm o mayor, en el que A es un valor de La(100) (unidad: nm) medido mediante XRD antes del tratamiento de grafitización del nanotubo de carbono a 2500 °C y B es un valor de La(100) (unidad: nm) medido mediante XRD después del tratamiento de grafitización; y

15 (d) un valor de D-C de 0,18 nm o menos, en el que C es un valor de Lc(002) (unidad: nm) medido mediante XRD antes del tratamiento de grafitización del nanotubo de carbono a 2500 °C y D es un valor de Lc(002) (unidad: nm) medido mediante XRD después del tratamiento de grafitización.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo que incluye el nanotubo de carbono.

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

Efectos ventajosos

25 Según la presente invención, el La(100) de un nanotubo de carbono es de menos de 7,0 nm. Es decir, el nanotubo de carbono tiene una unidad de crecimiento corta (entre nodos) y tiene una baja cristalinidad y, por tanto, tiene una mayor flexibilidad que un nanotubo de carbono típico. Por consiguiente, una partícula de material activo y el nanotubo de carbono pueden adherirse sin problemas entre sí, aumentando de ese modo el área de contacto para reducir la resistencia de la batería. Además, el área de superficie específica del nanotubo de carbono es tan baja como de 100 m²/g a 196 m²/g, de modo que pueden minimizarse las reacciones secundarias con una disolución de electrolito y puede lograrse sin problemas la dispersión en un electrodo. Incluso cuando el nanotubo de carbono se usa en una cantidad pequeña, puede formarse de manera eficiente una red conductora en el electrodo. Además, existen muchos defectos en la superficie del nanotubo de carbono, y el nanotubo de carbono incluye un grupo funcional que contiene oxígeno en un contenido alto, de modo que el nanotubo de carbono puede dispersarse uniformemente en una suspensión de electrodo. Por consiguiente, pueden mejorarse las propiedades de vida útil de una batería fabricada.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura 1 es una vista esquemática de un valor de Lc y un valor de La, que significan respectivamente la cristalinidad en una dirección vertical y la cristalinidad en una dirección horizontal con respecto a un eje de crecimiento de un nanotubo de carbono ((a) de la figura 1), una fotografía de TEM del nanotubo de carbono de la presente invención ((b) de la figura 1) y una fotografía de TEM de un nanotubo de carbono típico ((c) de la figura 1).

45 La figura 2 son fotografías de TEM del nanotubo de carbono del ejemplo 1 antes del tratamiento de grafitización a 2500 °C ((a) y (b) de la figura 2) y fotografías de TEM del nanotubo de carbono del ejemplo 1 después del tratamiento de grafitización ((c) y (d) de la figura 2).

50 La figura 3 son fotografías de TEM del nanotubo de carbono del ejemplo comparativo 1 antes del tratamiento de grafitización a 2500 °C ((a) y (b) de la figura 3) y fotografías de TEM del nanotubo de carbono del ejemplo comparativo 1 después del tratamiento de grafitización ((c) y (d) de la figura 3).

Mejor modo de llevar a cabo la invención

55 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle para facilitar la comprensión de la presente invención.

Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones no deben interpretarse como que tienen el significado definido en diccionarios habitualmente usados. Se entenderá además que las expresiones o los términos deben interpretarse como que tienen un significado que es compatible con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera apropiada el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

65 La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir únicamente realizaciones a modo de ejemplo particulares y no se pretende que sea limitativa de la presente invención. Los términos de una forma en

singular pueden incluir las formas en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

En la presente memoria descriptiva, debe entenderse que se pretende que los términos “incluir”, “comprender” o “tener” especifiquen la presencia de características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos indicados, pero no excluyan la presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos.

En la presente invención, un nanotubo de carbono tiene una lámina de grafito en forma de cilindro de un diámetro nanométrico, y tiene una estructura de acoplamiento sp^2 . En este momento, en función del ángulo y de la estructura en los que se lamina la lámina de grafito, pueden mostrarse propiedades conductoras o propiedades semiconductoras.

En la presente memoria descriptiva, un La(100) y un Lc(002) pueden medirse mediante análisis de difracción de rayos X (XRD). Específicamente, el análisis de XRD puede usar un dispositivo de XRD Bruker AXS D4 Endeavor (tensión: 40 kV, corriente: 40 mA), y puede medirse en condiciones de radiación de Cu Ka (longitud de onda: 1,54 Å) a una velocidad de barrido de 87,5 segundos por $0,02^\circ$ desde 2-Theta 10° hasta 90° . Entre los resultados de medición, pueden medirse la anchura a media altura (FWHM) de un pico de cristal (002) en el que 2θ aparece cerca de 20° a 30° y la anchura a media altura de un pico de cristal (100) en el que 2θ aparece cerca de 38° a 50° , y pueden obtenerse un valor de Lc(002) y un valor de La(100) mediante un cálculo a través de la ecuación de Scherrer.

La A_D/A_G (razón) de la presente memoria descriptiva puede medirse a partir del gráfico de longitud de onda-pico en el momento de la medición del espectro de Raman. Específicamente, la A_D/A_G es un valor obtenido ajustando el gráfico estableciendo una línea base de modo que un pico D y un pico G pueden distinguirse, y luego dividiendo el área del gráfico (A_D) de una porción en la que aparece el pico D entre el área del gráfico (A_G) de una porción en la que aparece el pico G (usando software incorporado, NRS-2000B, Jasco Co., Ltd.). En el espectro de Raman, un pico G cercano a 1590 cm^{-1} se debe a un modo vibracional E_{2g} de un acoplamiento sp^2 del carbono y un pico D cercano a 1350 cm^{-1} aparece cuando existe un defecto en el acoplamiento sp^2 del carbono.

En la presente memoria descriptiva, el área de superficie específica del nanotubo de carbono se midió mediante un método de BET, y específicamente se calculó obteniendo la cantidad de adsorción de gas de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) usando el dispositivo BELSORP-mini II de BEL Japan Co., Ltd.

En la presente memoria descriptiva, el contenido de un grupo funcional que contiene átomos de oxígeno en un nanotubo de carbono se midió mediante un método de análisis elemental usando el analizador ONH836 de LECO Co., Ltd.

<Nanotubo de carbono>

Un nanotubo de carbono según una realización de la presente invención tiene un La(100) de menos de 7,0 nm cuando se mide mediante XRD y un área de superficie específica de $100\text{ m}^2/\text{g}$ a $196\text{ m}^2/\text{g}$.

Cuando se prepara el nanotubo de carbono, existen variables tales como a) el cambio de gradiente en la concentración de un gas de hidrocarburo a un catalizador, b) la solubilidad de los átomos de carbono y la difusión de los mismos en un catalizador según un estado de pseudofusión del catalizador y c) el cambio de temperatura mientras se disponen los átomos de carbono a partir de un catalizador y crecen (una reacción exotérmica cuando un gas de hidrocarburo se descompone sobre el catalizador y una reacción endotérmica cuando los átomos de carbono se redistribuyen en el catalizador para hacer crecer un nanotubo de carbono). Puesto que las variables cambian ligeramente cuando se prepara un nanotubo de carbono, en general, durante el crecimiento de un nanotubo de carbono, resulta difícil que los nanotubos de carbono crezcan continuamente sin defectos a lo largo de una dirección de crecimiento (dirección longitudinal o dirección de eje largo), y los nanotubos de carbono inevitablemente tienen quiescencia según un cambio instantáneo en las variables. Por consiguiente, se forma un nanotubo de carbono con nodos similares a los de la forma del bambú, y la longitud entre nodos (unidad de crecimiento) corresponde a una longitud de unidad de crecimiento del nanotubo de carbono. En este momento, el La(100) es un parámetro que refleja la longitud de unidad de crecimiento y la cristalinidad de la unidad de crecimiento (véase (a) de la figura 1)).

En la presente invención, se usa un reactor de lecho fluidizado que tiene un gran cambio de flujo de gas y un gran gradiente (cambio) de la temperatura de reacción, particularmente un reactor de lecho fluidizado ultragrande, y se prepara un nanotubo de carbono a una temperatura relativamente baja, de modo que se impide intencionalmente el crecimiento continuo del nanotubo de carbono. Por tanto, puede obtenerse un nanotubo de carbono que tiene una longitud de unidad de crecimiento corta y una baja cristalinidad.

Cuando la XRD se mide para el nanotubo de carbono, un La(100) es de menos de 7,0 nm, preferiblemente de 5,0 nm a 7,0 nm, más preferiblemente de 5,00 nm a 6,98 nm. En lugar de estar en una forma en la que no tiene nodos o tiene una longitud de unidad de crecimiento larga (una forma próxima a una línea recta, véase (c) de la figura 1), el nanotubo de carbono tiene una longitud de unidad de crecimiento corta e incluye una pluralidad de

nodos y, por tanto, puede tener una alta flexibilidad (véase (b) de la figura 1). Por consiguiente, una superficie de partícula de material activo y el nanotubo de carbono pueden adherirse sin problemas adicionalmente entre sí, de modo que puede reducirse la resistencia en un electrodo. Preferiblemente, el La(100) puede ser de 5,00 nm a 6,82 nm.

Cuando se realiza tratamiento de grafitización en los nanotubos de carbono a aproximadamente 2500 °C, aumenta la cristalinidad de las porciones del mismo que tienen una baja cristalinidad, de modo que una forma curva debida a la baja cristalinidad cambia a una forma lineal. En este momento, las paredes del nanotubo de carbono de ambos lados de los nodos no están interconectadas debido a la presencia de los nodos.

En el caso de un nanotubo de carbono típico que tiene una estructura sp^2 de alta cristalinidad y de tipo tubo, no existen muchos defectos entre nodos, de modo que el La(100) no aumenta significativamente aunque se realice tratamiento de grafitización a aproximadamente 2500 °C. Por otro lado, puesto que el nanotubo de carbono de la presente invención tiene una baja cristalinidad y tiene una estructura de unidad de crecimiento corta, se eliminan los defectos que provocan una baja cristalinidad durante el tratamiento de grafitización (está presente una forma curva debida a los defectos que provocan una baja cristalinidad entre los nodos, pero la forma curva cambia a una forma lineal cuando se realiza tratamiento de grafitización), aumentando de ese modo el valor de La(100), y esta cantidad de aumento es grande en comparación con un nanotubo de carbono típico que tiene una alta cristalinidad y una unidad de crecimiento larga. Además, puesto que los nanotubos de carbono de la presente invención tienen una unidad de crecimiento corta, los valores de La(100) tanto antes como después del tratamiento de grafitización son pequeños en comparación con un nanotubo de carbono típico que tiene una alta cristalinidad y una unidad de crecimiento larga.

El nanotubo de carbono de la presente invención tiene las siguientes características. En el nanotubo de carbono, el valor de B-A es de 0,70 nm o mayor, preferiblemente de 0,70 nm a 2,00 nm. En este caso, A es un La(100) (unidad: nm) cuando la XRD se mide para el nanotubo de carbono antes del tratamiento de grafitización a 2500 °C y B es un La(100) (unidad: nm) cuando la XRD se mide para el nanotubo de carbono después del tratamiento de grafitización. La duración del tratamiento de grafitización puede ser de 10 minutos o más. Cuando un nanotubo de carbono se somete a tratamiento de grafitización a una alta temperatura de 2500 °C o mayor (en la memoria descriptiva, el tratamiento se realiza a 2500 °C para la confirmación de un valor de B-A), la cristalinidad del nanotubo de carbono alcanza un valor máximo. En el caso de un nanotubo de carbono típico, el B-A es de menos de 0,70 nm, lo que significa que el nanotubo de carbono típico tiene una alta cristalinidad incluso antes del tratamiento de grafitización. Es decir, el nanotubo de carbono típico tiene una baja flexibilidad debido a la alta cristalinidad del mismo, de modo que resulta difícil que las partículas de material activo y el nanotubo de carbono se adhieran entre sí, de modo que aumenta la resistencia de una batería. Por otro lado, cuando un B-A es de 0,70 nm o mayor, significa que el nanotubo de carbono de la presente realización tiene una baja cristalinidad (cristalinidad en una unidad de crecimiento) y una alta flexibilidad antes de realizar el tratamiento de grafitización. Por consiguiente, las partículas de material activo y el nanotubo de carbono pueden adherirse sin problemas entre sí y estar presentes en un electrodo. Por tanto, puede reducirse la resistencia de la batería. Más preferiblemente, el B-A puede ser de 0,80 nm a 2,00 nm.

En el nanotubo de carbono, un valor de D-C es de 0,18 nm o menos, preferiblemente de 0 nm a 0,15 nm, más preferiblemente de 0 nm a 0,1 nm. En este caso, C es un Lc(002) (unidad: nm) cuando la XRD se mide para el nanotubo de carbono antes del tratamiento de grafitización a 2500 °C y D es un Lc(002) (unidad: nm) cuando la XRD se mide para el nanotubo de carbono después del tratamiento de grafitización. La duración del tratamiento de grafitización puede ser de 10 minutos o más. El Lc(002) del nanotubo de carbono es un parámetro correspondiente al grosor de una capa de carbono (capa cilíndrica) compuesta por una pluralidad de capas (pared) en un nanotubo de carbono de pared múltiple. Es decir, el D-C representa un cambio en el grosor de la capa de carbono. Un nanotubo de carbono típico tiene una alta cristalinidad en la dirección de crecimiento, pero tiene una baja cristalinidad en la dirección de grosor de una capa de carbono, de modo que el D-C supera 0,18 nm. Esto puede deberse a las impurezas presentes en la superficie del nanotubo de carbono. Las impurezas son materiales amorfos de carbono generados debido a la combustión incompleta de un gas de hidrocarburo en la superficie de un nanotubo de carbono (véase (c) de la figura 1) y significan impurezas en forma rugosa que se observan en la superficie de un nanotubo de carbono que tiene una excelente cristalinidad. Cuando las impurezas están presentes en una cantidad significativa, el D-C muestra un valor alto. Las impurezas provocan electroquímicamente una reacción secundaria que produce un gas tal como CO, CO₂, CH₄ o similar, y deterioran el rendimiento de la batería. Por otro lado, cuando un valor de D-C es de 0,18 nm o menos, significa que la cantidad de impurezas en la superficie del nanotubo de carbono de la presente realización antes del tratamiento de grafitización es significativamente pequeña y la pureza del nanotubo de carbono es alta. Por tanto, puede suprimirse la generación de reacciones secundarias innecesarias, de modo que puede mejorarse el rendimiento de la batería.

Cuando el espectro de Raman se mide para el nanotubo de carbono, un valor de A_D/A_G puede ser de 0,9 o mayor, específicamente de 0,9 a 2,0. Cuando se satisface el intervalo anterior, significa que el nanotubo de carbono de la presente realización tiene una baja cristalinidad y una alta flexibilidad. Por consiguiente, las partículas de material activo y el nanotubo de carbono pueden adherirse sin problemas entre sí y estar presentes en un electrodo. Por tanto, puede reducirse la resistencia de la batería.

Más específicamente, el valor de A_D/A_G puede ser de 0,92 a 0,96. En este caso, aunque la cristalinidad del nanotubo de carbono es baja, no existen muchos defectos que provoquen reacciones secundarias innecesarias, de modo que se suprimen las reacciones secundarias que producen gases tales como CO, CO₂, CH₄ o similares para mejorar adicionalmente el rendimiento de la batería.

En el nanotubo de carbono, un valor de E-F puede ser de 0,50 o mayor, específicamente de 0,50 a 1,0. E es un A_D/A_G cuando el espectro de Raman se mide para el nanotubo de carbono antes del tratamiento de grafitización a 2500 °C y F es un valor de A_D/A_G cuando el espectro de Raman se mide para el nanotubo de carbono después del tratamiento de grafitización. La duración del tratamiento de grafitización puede ser de 10 minutos o más. Cuando se realiza tratamiento de grafitización en un nanotubo de carbono a 2500 °C, la cristalinidad del nanotubo de carbono alcanza un valor máximo. En el caso de un nanotubo de carbono típico, el valor de E-F es de menos de 0,50, lo que significa que el nanotubo de carbono típico tiene una alta cristalinidad incluso antes del tratamiento de grafitización. Es decir, el nanotubo de carbono típico tiene una baja flexibilidad debido a la alta cristalinidad del mismo, de modo que resulta difícil que las partículas de material activo y el nanotubo de carbono se adhieran entre sí, de modo que aumenta la resistencia de una batería. Por otro lado, cuando un valor de E-F es de 0,50 o mayor, significa que el nanotubo de carbono de la presente realización tiene una baja cristalinidad y una alta flexibilidad antes del tratamiento de grafitización. Por consiguiente, las partículas de material activo y el nanotubo de carbono pueden adherirse sin problemas entre sí y estar presentes en un electrodo. Por tanto, puede reducirse la resistencia de la batería. Más específicamente, el valor de E-F puede ser de 0,5 a 0,58. En este caso, mientras que la cristalinidad del nanotubo de carbono es baja, no existen muchos defectos que provoquen reacciones secundarias innecesarias, de modo que se suprimen las reacciones secundarias que producen gases tales como CO, CO₂ o CH₄ para mejorar adicionalmente el rendimiento de la batería.

En el nanotubo de carbono, cuando se mide el espectro de Raman, la FWHM de un pico G (un pico cercano a 1590 cm⁻¹) puede ser de 60 cm⁻¹ o mayor, específicamente de 60 cm⁻¹ a 150 cm⁻¹. La FWHM corresponde a la cristalinidad del nanotubo de carbono. Es decir, en el caso de un nanotubo de carbono típico, puesto que la FWHM es de menos de 60 cm⁻¹, el nanotubo de carbono tiene una alta cristalinidad y, por consiguiente, tiene una baja flexibilidad. Por otro lado, en el caso del nanotubo de carbono de la presente realización, puesto que la FWHM es de 60 cm⁻¹ o mayor, significa que el nanotubo de carbono tiene una baja cristalinidad y una alta flexibilidad. Por consiguiente, las partículas de material activo y el nanotubo de carbono pueden adherirse sin problemas entre sí y estar presentes en un electrodo. Por tanto, puede reducirse la resistencia de la batería.

Más específicamente, la FWHM puede ser de 65 cm⁻¹ a 100 cm⁻¹. En este caso, mientras que la cristalinidad del nanotubo de carbono es baja, no existen muchos defectos que provoquen reacciones secundarias innecesarias, de modo que se suprimen las reacciones secundarias que producen gases tales como CO, CO₂, CH₄ o similares para mejorar adicionalmente el rendimiento de la batería.

En el nanotubo de carbono, un valor de G-H puede ser de 15 cm⁻¹ o mayor, específicamente de 15 cm⁻¹ a 100 cm⁻¹. G es la FWHM de un pico G (unidad: cm⁻¹) cuando el espectro de Raman se mide para el nanotubo de carbono antes del tratamiento de grafitización a 2500 °C y H es la FWHM del pico G (unidad: cm⁻¹) cuando el espectro de Raman se mide para el nanotubo de carbono después del tratamiento de grafitización. En el caso de un nanotubo de carbono típico, el valor de G-H es de menos de 15 cm⁻¹, lo que significa que el nanotubo de carbono típico tiene una alta cristalinidad incluso antes del tratamiento de grafitización. Es decir, el nanotubo de carbono típico tiene una baja flexibilidad debido a la alta cristalinidad del mismo, de modo que resulta difícil que las partículas de material activo y el nanotubo de carbono se adhieran entre sí, de modo que aumenta la resistencia de una batería. Por otro lado, cuando un valor de G-H es de 15 cm⁻¹ o mayor, significa que el nanotubo de carbono de la presente realización tiene una baja cristalinidad y una alta flexibilidad antes del tratamiento de grafitización. Por consiguiente, las partículas de material activo y el nanotubo de carbono pueden adherirse sin problemas entre sí y estar presentes en un electrodo. Por tanto, puede reducirse la resistencia de la batería.

Más específicamente, el valor de G-H puede ser de 20 cm⁻¹ a 30 cm⁻¹. En este caso, mientras que la cristalinidad del nanotubo de carbono es baja, no existen muchos defectos que provoquen reacciones secundarias innecesarias, de modo que se suprimen las reacciones secundarias que producen gases tales como CO, CO₂ o CH₄ para mejorar adicionalmente el rendimiento de la batería.

El área de superficie específica del nanotubo de carbono es de 100 m²/g a 196 m²/g, preferiblemente de 150 m²/g a 185 m²/g. Cuando se satisface el área de superficie específica anterior, pueden minimizarse las reacciones secundarias con una disolución de electrolito y puede lograrse sin problemas la dispersión en un electrodo. Incluso cuando el nanotubo de carbono se usa en una cantidad pequeña, puede formarse de manera eficiente una red conductora en el electrodo y puede reducirse el contenido de un aglutinante. El área de superficie específica anterior es menor que la de un nanotubo de carbono habitual, y esto puede ser un resultado derivado del control de las condiciones de preparación para un catalizador soportado, y similares.

El nanotubo de carbono puede incluir un grupo funcional que contiene átomos de oxígeno. Específicamente, el grupo funcional puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo carbonilo, un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo.

El grupo funcional que contiene átomos de oxígeno puede estar incluido en el nanotubo de carbono en una cantidad del 1,2 % en peso o mayor, específicamente del 1,5 % en peso al 5,0 % en peso. El intervalo de contenido del grupo funcional se deriva del método de preparación introducido en la presente invención, y después de preparar un nanotubo de carbono, no se aplica ningún tratamiento con oxígeno independiente. Cuando se satisface el intervalo anterior, puesto que el nanotubo de carbono puede dispersarse sin problemas en una dispersión de material conductor (dispersión de nanotubos de carbono) y una suspensión de electrodo, se reduce la resistencia al polvo de la suspensión de electrodo y pueden mejorarse las propiedades de vida útil de una batería.

Más específicamente, el grupo funcional que contiene átomos de oxígeno puede estar incluido en el nanotubo de carbono en una cantidad del 1,7 % en peso al 3,0 % en peso. En este caso, puede mejorarse el rendimiento de la batería debido a la excelente conductividad eléctrica del nanotubo de carbono, al tiempo que es posible lograr una dispersión sin problemas tal como se describió anteriormente.

El nanotubo de carbono puede ser un nanotubo de carbono de pared múltiple. Cuando el nanotubo de carbono es un nanotubo de carbono de pared múltiple, el nanotubo de carbono tiene la unidad de crecimiento longitud anteriormente descrita incluso con un procedimiento barato, y puede dispersarse sin problemas en un electrodo al tiempo que tiene una conductividad y una flexibilidad excelentes. Por otro lado, cuando el nanotubo de carbono es un nanotubo de carbono de pared única, se usa un catalizador de partículas ultrafinas de alrededor de 1 nm y el nanotubo de carbono se prepara a una alta temperatura de 900 °C o mayor, de modo que el coste de fabricación es alto, y un nanotubo de carbono preparado tiene una cristalinidad excesivamente alta y no tiene estructura de nodos, de modo que existe el problema de que se deteriora el contacto con las partículas de material activo.

El diámetro de partícula promedio del nanotubo de carbono puede ser de 10 nm a 30 nm, específicamente de 10 nm a 15 nm. Cuando se satisface el intervalo anterior, se reduce el área de superficie específica del nanotubo de carbono, de modo que puede lograrse sin problemas la dispersión en un electrodo y puede formarse de manera eficiente una red conductora.

<Método para preparar un nanotubo de carbono>

El método para preparar un nanotubo de carbono de la presente invención puede incluir soportar una mezcla que contiene un precursor de catalizador principal y un precursor de cocatalizador sobre un soporte para preparar un portador activo, realizar tratamiento térmico al portador activo para preparar un catalizador soportado, e introducir un gas de hidrocarburo y un gas inerte en un reactor de lecho fluidizado en un estado en el que la temperatura interna del reactor de lecho fluidizado que tiene el catalizador soportado dispuesto en su interior es de 500 °C a 700 °C para obtener un nanotubo de carbono.

En la etapa de preparar un portador activo, un catalizador puede incluir un catalizador principal y un cocatalizador. El catalizador principal puede ser, por ejemplo, al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en los grupos 3 a 12 de la tabla periódica de los elementos de 18 grupos recomendada por la IUPAC en 1990. Entre los anteriores, es preferible al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en los grupos 3, 5, 6, 8, 9 y 10, y en particular, es preferible al menos un metal seleccionado de hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), cromo (Cr), molibdeno (Mo), tungsteno (W), vanadio (V), titanio (Ti), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), platino (Pt) y un elemento de tierras raras. Además, un compuesto que contiene un elemento metálico que actúa como catalizador del mismo, es decir, un precursor metálico catalizador, no está particularmente limitado siempre que sea un compuesto que contiene un metal catalizador tal como una sal inorgánica tal como un nitrato, un sulfato y un carbonato de un metal catalizador, una sal orgánica tal como un acetato, un complejo orgánico tal como un complejo de acetilacetona, un compuesto metálico orgánico, y similares. El catalizador principal puede ser particularmente Co, y puede ser preferible que el precursor de catalizador principal incluya al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8[\text{HC}=\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ y $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. Cuando se usa el precursor de catalizador principal, es posible sintetizar un nanotubo de carbono a una temperatura relativamente baja en comparación con otros catalizadores, y puesto que la afinidad del carbono es baja, resulta ventajoso para controlar que sea corta la longitud de unidad de crecimiento del nanotubo de carbono. Además, en el caso del catalizador de Co, incluso si el catalizador no se retira después de la preparación de un nanotubo de carbono, el catalizador no precipita en la superficie de un electrodo, no formando de ese modo dendritas, de modo que también resulta ventajoso en cuanto a la estabilidad de una batería y el coste de fabricación de la batería.

En la etapa de preparar un portador activo, puede usarse un cocatalizador además del catalizador principal. La actividad de reacción puede controlarse a través de un cocatalizador. Como cocatalizador, pueden usarse uno o más elementos seleccionados de hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni) y un elemento seleccionado de titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), molibdeno (Mo) y tungsteno (W). Entre los anteriores, el cocatalizador puede incluir preferiblemente vanadio. Específicamente, el precursor de cocatalizador puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en NH_4VO_3 , NaVO_3 , V_2O_5 y $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Cuando se usa el precursor de cocatalizador, se facilita la preparación del nanotubo de carbono de la presente invención, que tiene una distribución de diámetro uniforme, una estructura de unidad de crecimiento corta y una baja cristalinidad.

En la etapa de preparar un portador activo, con el fin de preparar un portador activo en el que el precursor de catalizador principal y el precursor de cocatalizador se soportan uniformemente sobre un soporte, la mezcla puede incluir además un disolvente, y el precursor de catalizador principal y el precursor de cocatalizador puede estar en un estado en disolución disueltos en el disolvente. El disolvente puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en agua, metanol y etanol, y entre los anteriores, se prefiere el agua.

La mezcla puede incluir el precursor de catalizador principal y el precursor de cocatalizador de manera que la razón molar del catalizador principal y el cocatalizador sea de 10:1 a 1:1, preferiblemente de 10:1 a 2,33:1. Cuando se satisface la razón molar anteriormente descrita, puede mejorarse significativamente la dispersabilidad del catalizador principal al tiempo que se mantiene la reactividad del catalizador principal. Además, cuando se soporta un catalizador, resulta eficaz soportar un catalizador principal en una forma bien dispersa ajustando el punto de acidez de la superficie de un soporte usando un cocatalizador.

En la etapa de preparar un portador activo, el catalizador puede impregnarse en un soporte. El soporte puede incluir al menos uno de Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, sílice coloidal y un soporte a base de carbono. El soporte a base de carbono puede incluir carbono activado, negro de carbono, grafito, una fibra de carbono, un grafeno, un nanotubo de carbono, y similares. Cuando se usa el soporte a base de carbono, pueden controlarse el área de superficie específica y el grupo funcional de oxígeno superficial del soporte para ajustar conjuntamente el tamaño y la reactividad del catalizador.

El catalizador puede incluirse en el soporte mediante la sonicación de la mezcla que contiene el precursor de catalizador principal y el precursor de cocatalizador junto con un soporte, o puede incluirse mediante un método de impregnación en húmedo. En el portador activo, el catalizador puede estar incluido en una cantidad de 5 partes en peso a 20 partes en peso, específicamente de 5 partes en peso a 10 partes en peso, basada en 100 partes en peso del soporte.

La mezcla puede incluir además un ácido orgánico que suprime la precipitación de un precursor de catalizador principal y un precursor de cocatalizador y realiza el ajuste del valor de pH de una disolución, ajustando de ese modo la carga superficial de un soporte. El ácido orgánico puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico, ácido fumárico, ácido málico, ácido acético, ácido butírico, ácido palmítico y ácido oxálico, y entre los anteriores, se prefiere el ácido cítrico. La mezcla puede incluir el ácido orgánico y el precursor de cocatalizador en una razón en peso de 1:0,2 a 1:2, y preferiblemente de 1:0,5 a 1:1,5. Cuando se satisface el intervalo anteriormente mencionado, es posible suprimir la generación de polvo fino provocada por la precipitación de un catalizador principal y un cocatalizador después de la soportación, y como resultado, existe la ventaja de que se produce una mezcla transparente en un estado en disolución que incluye un catalizador principal y un cocatalizador. Si se produce precipitación en la mezcla en un estado en disolución, el catalizador principal y el cocatalizador no recubren uniformemente el soporte, de modo que puede prepararse un catalizador soportado no uniforme. Además, el catalizador soportado no uniforme genera una gran cantidad de polvo fino durante el crecimiento de un nanotubo de carbono y, por tanto, puede convertirse en una causa de problemas durante un procedimiento de preparación del nanotubo de carbono.

En la etapa de realizar tratamiento térmico al portador activo para preparar un catalizador soportado, el tratamiento térmico puede realizarse a de 700 °C a 900 °C, y específicamente de 700 °C a 850 °C. Mediante el tratamiento térmico anterior, se prepara un catalizador soportado en el que el catalizador principal y el cocatalizador están presentes en un estado de recubrimiento de la superficie y los poros del soporte. Además, el intervalo de temperatura de tratamiento térmico anterior es uno de los motivos por los que el área de superficie específica de un nanotubo de carbono que va a prepararse finalmente es tan baja como de 100 m²/g a 196 m²/g. El tratamiento térmico puede realizarse en una atmósfera atmosférica o una atmósfera de oxígeno, y puede realizarse durante de 5 horas a 15 horas, específicamente de 7 horas a 12 horas. Además, el tratamiento térmico puede realizarse en una atmósfera de aire seco.

En la etapa de obtener un nanotubo de carbono, puede usarse un reactor de lecho fluidizado. El nanotubo de carbono de la presente invención se prepara a través de un reactor de lecho fluidizado, de modo que es probable que se produzcan turbulencias en el interior del reactor de lecho fluidizado, y el portador activo se mezcla con flujo de aire, de modo que las condiciones de crecimiento de los nanotubos de carbono pueden no ser constantes. Por consiguiente, puede prepararse un nanotubo de carbono que tiene una longitud de unidad de crecimiento corta, una baja cristalinidad y que tiene una forma similar al bambú. Si va a usarse un reactor de lecho fijo, sólo cuando se controlan estrictamente las condiciones de reacción tales como la temperatura de reacción, la concentración, la velocidad de flujo y la duración, puede prepararse un nanotubo de carbono próximo al nanotubo de carbono de la presente invención, pero el rendimiento del mismo no es alto. Por tanto, es deseable usar un reactor de lecho fluidizado para simplificar el procedimiento y reducir el coste de fabricación.

En particular, el reactor de lecho fluidizado es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado en el que la capacidad del recipiente de reacción interno es de 0,5 m³ o mayor, específicamente 1,0 m³ o mayor, más específicamente de 1,0 m³ a 6,0 m³, por ejemplo, de 1,0 m³ a 3,0 m³. Esto significa que el reactor de lecho fluidizado tiene una capacidad muy grande en comparación con un reactor de lecho fluidizado típico, formándose de ese modo

fácilmente turbulencias de una velocidad de flujo rápida en el reactor de lecho fluidizado, y existe la ventaja de que el cambio en la temperatura interna es grande. Por consiguiente, puede prepararse sin problemas el nanotubo de carbono de la presente invención.

5 Con el fin de obtener el nanotubo de carbono, pueden introducirse un gas de hidrocarburo y un gas inerte en el reactor de lecho fluidizado en el que se dispone el catalizador soportado. Es decir, en la etapa anterior, puede haberse realizado un método químico de síntesis de vapor.

10 Para describir con más detalle, en primer lugar, el catalizador soportado puede introducirse en el reactor de lecho fluidizado. Posteriormente, puede inyectarse el gas de hidrocarburo, o el gas de hidrocarburo y el gas inerte, a una temperatura igual a o mayor que la temperatura de pirólisis del gas de hidrocarburo en un estado gaseoso o a una temperatura igual a o menor que el punto de fusión de un catalizador soportado en el catalizador soportado para hacer crecer un nanotubo de carbono mediante un método químico de síntesis de vapor a través de la descomposición del gas de hidrocarburo en un estado gaseoso. En este momento, el gas de hidrocarburo y el gas inerte pueden inyectarse en forma de gas mixto, y el gas que va a inyectarse puede incluir además un gas reductor.

15 El gas de hidrocarburo puede ser un compuesto a base de carbono que tiene 6 o menos átomos de carbono, y puede usarse sin particular limitación cualquier sustancia capaz de estar presente en una fase gaseosa a una temperatura de 150 °C o mayor. Específicamente, el gas de hidrocarburo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, metano, etano, etileno, etanol, acetileno, propano, propileno, butano, butadieno, pentano, penteno, ciclopentadieno, hexano, ciclohexano, benceno y tolueno. Sin embargo, la realización de la presente invención no se limita necesariamente a los mismos.

20 El gas inerte puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno e hidrógeno, y puede incluir preferiblemente nitrógeno e hidrógeno. El gas inerte porta un gas de hidrocarburo, suprime la combustión de un nanotubo de carbono y ayuda a la descomposición del gas de hidrocarburo.

25 El gas de hidrocarburo y el gas inerte pueden usarse en una razón en volumen de 0,1 a 10:1 a 11, específicamente de 0,5 a 1,5:1,5 a 3,0. Entre los anteriores, el gas inerte puede incluir sólo nitrógeno, o incluir nitrógeno e hidrógeno en una razón en volumen de 1:0,01 a 10, específicamente de 1:0,5 a 1,5.

30 La velocidad de flujo de entrada del gas mixto que contiene el gas de hidrocarburo y el gas inerte puede ser de 10 sccm a 50.000 sccm, específicamente de 1.000 sccm a 45.000 sccm y más específicamente de 6.000 sccm a 30.000 sccm.

35 Se procede a una etapa de obtener un nanotubo de carbono introduciendo un gas de hidrocarburo y un gas inerte en un reactor de lecho fluidizado en un estado en el que la temperatura interna del reactor de lecho fluidizado que tiene el catalizador soportado dispuesto en su interior es de 500 °C a 700 °C.

40 En la etapa de obtener un nanotubo de carbono, la temperatura interna del reactor de lecho fluidizado puede ser de 500 °C a 720 °C, específicamente de 600 °C a 720 °C, más específicamente de 620 °C a 720 °C. Cuando la temperatura anterior es menor de 500 °C, aumenta excesivamente la cantidad de gas de hidrocarburo sin reaccionar, de modo que existe el problema de una disminución en el rendimiento. Cuando la temperatura anterior es mayor de 720 °C, existe el problema de una disminución en el rendimiento debido a la pirólisis del gas de hidrocarburo.

45 La etapa de obtener un nanotubo de carbono puede realizarse durante de 0,5 horas a 10 horas, específicamente de 0,5 horas a 5 horas, más específicamente de 0,7 horas a 3 horas. Dicho de otro modo, el intervalo anterior significa el periodo de tiempo para hacer reaccionar el gas de hidrocarburo en el reactor de lecho fluidizado en presencia del catalizador soportado. Cuando se satisface el intervalo anterior, es posible maximizar el rendimiento de síntesis de un nanotubo de carbono controlado para tener una longitud de unidad de crecimiento corta.

50 En la etapa de obtener un nanotubo de carbono, puede introducirse adicionalmente un gas reductor tal como hidrógeno.

55 Es decir, con el fin de preparar el nanotubo de carbono de la presente invención, deben ajustarse a un nivel apropiado todos y cada uno del catalizador principal usado, un cocatalizador, la velocidad de flujo de entrada de un gas de hidrocarburo, la velocidad de flujo de entrada de un gas inerte, un reactor de lecho fluidizado y el periodo de tiempo para hacer reaccionar el gas de hidrocarburo en el reactor de lecho fluidizado.

60 <Electrodo>

65 Un electrodo según otra realización de la presente invención puede incluir los nanotubos de carbono de una realización descrita anteriormente. Puesto que los nanotubos de carbono incluidos en el electrodo y los nanotubos de carbono de la realización descrita anteriormente son los mismos, a continuación en el presente documento se omitirá la descripción de los nanotubos de carbono.

El electrodo puede ser al menos uno de un electrodo positivo y un electrodo negativo.

El electrodo puede incluir una capa de material activo de electrodo, y puede incluir un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo dispuesta sobre el colector de corriente en algunos casos.

El colector de corriente no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en una batería. Por ejemplo, como colector de corriente, pueden usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable tratado en su superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata y similares. Específicamente, como colector de corriente puede usarse un metal de transición que adsorbe carbono, tal como cobre y níquel.

La capa de material activo de electrodo puede incluir partículas de material activo.

Cuando el electrodo es un electrodo positivo, las partículas de material activo pueden incluir partículas de material activo de electrodo positivo habitualmente usadas. Específicamente, el material activo de electrodo positivo puede ser un compuesto estratificado tal como un óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) y un óxido de litio-níquel (LiNiO_2), o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición; un óxido de litio-hierro tal como LiFe_3O_4 ; un óxido de litio-manganeso tal como $\text{Li}_{1+c_1}\text{Mn}_{2-c_1}\text{O}_4$ ($0 \leq c_1 \leq 0,33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; un óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); un óxido de vanadio tal como LiV_3O_8 , V_2O_5 y $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; un óxido de litio-níquel de tipo sitio de Ni representado por la fórmula $\text{LiNi}_{1-c_2}\text{M}_{c_2}\text{O}_2$ (en la que M es uno cualquiera de Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, y $0,01 \leq c_2 \leq 0,3$); un óxido compuesto de litio-manganeso representado por la fórmula $\text{LiMn}_{2-c_3}\text{M}_{c_3}\text{O}_2$ (en la que M es uno cualquiera de Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, y $0,01 \leq c_3 \leq 0,1$) o por la fórmula $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que M es uno cualquiera de Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn_2O_4 que tiene una parte de Li en la fórmula sustituido con un ion de metal alcalinotérreo, y similares, pero no se limita a los mismos.

Cuando el electrodo es un electrodo negativo, las partículas de material activo pueden incluir partículas de material activo de electrodo negativo habitualmente usadas. Específicamente, las partículas de material activo de electrodo negativo pueden incluir partículas de material activo a base de grafito o partículas de material activo a base de silicio. Como partículas de material activo a base de grafito, pueden usarse uno o más seleccionados de los grupos que consisten en grafito artificial, grafito natural, una fibra de carbono grafitizada y una microperla de mesocarbono grafitizada. Particularmente, cuando se usa grafito artificial, es posible mejorar las propiedades de tasa. Como partículas de material activo a base de silicio, pueden usarse uno o más seleccionados del grupo que consiste en Si, SiO_x ($0 < x < 2$), un material compuesto de Si-C y una aleación de Si-Y (en la que Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un elemento de tierras raras y una combinación de los mismos). Particularmente, cuando se usa Si, es posible derivar una alta capacidad de una batería. Las partículas de material activo de electrodo negativo no se limitan a los tipos descritos anteriormente. Puede ser aplicable cualquier partícula de material activo de electrodo negativo que pueda usarse habitualmente.

La capa de material activo de electrodo puede incluir además un aglutinante. El aglutinante puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, ácido poliacrílico, un material que tiene el hidrógeno del mismo sustituido con Li, Na o Ca, y similares, y una combinación de los mismos. Además, el aglutinante puede incluir diversos copolímeros de los mismos. El aglutinante no se limita a los tipos descritos anteriormente. Puede ser aplicable cualquier aglutinante que pueda usarse habitualmente.

<Batería secundaria>

Una batería secundaria según aún otra realización de la presente invención puede incluir un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en la que al menos uno del electrodo positivo y el electrodo negativo puede ser el electrodo de otra realización descrita anteriormente.

El separador es para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y para proporcionar una ruta de movimiento para los iones de litio. Puede usarse sin particular limitación cualquier separador siempre que sea un separador habitualmente usado en una batería secundaria. Particularmente, es preferible un separador que tiene una excelente retención de humedad de un electrolito así como una baja resistencia al movimiento de iones en el electrolito. Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa fabricada usando un polímero a base de poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibra de vidrio que tiene un

punto de fusión elevado, fibra de poli(tereftalato de etileno), o similares. Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente en una estructura monocapa o multicapa.

- 5 El electrolito puede ser un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito inorgánico sólido, un electrolito inorgánico de tipo fundido, y similares, que puede usarse en la preparación de una batería secundaria de litio, pero no se limita a los mismos.

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

- 10 Como disolvente orgánico no acuoso, por ejemplo, puede usarse un disolvente orgánico aprótico, tal como N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, γ -butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxi franc, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster fosfato, trimetoximetano, un derivado de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, un derivado de carbonato de propileno, un derivado de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo.

- 15 En particular, entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, puede usarse preferiblemente un carbonato cíclico tal como carbonato de etileno y carbonato de propileno puesto que es un disolvente orgánico de alta viscosidad y tiene una constante dieléctrica elevada para disociar bien una sal de litio. Puede usarse más preferiblemente un carbonato cíclico de este tipo puesto que, cuando se mezcla en una razón apropiada con un carbonato lineal de baja viscosidad y baja constante dieléctrica, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, se prepara un electrolito que tiene una alta conductividad eléctrica.

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

- 30 En el electrolito, con el fin de mejorar las propiedades de vida útil de una batería, suprimir la disminución en la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería, pueden incluirse adicionalmente una o más clases de aditivos, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato de haloalquileo tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenzono, azufre, un colorante de quinona-imina, oxazolidinona sustituida en N, imidazolidina sustituida en N,N, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol o tricloruro de aluminio, y similares.

- 35 Según aún otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria como celda unitaria y un bloque de baterías que incluye el mismo. El módulo de batería y el bloque de baterías incluyen la batería secundaria que tiene alta capacidad, propiedades de alta tasa y propiedades de ciclo y, por tanto, pueden usarse como fuente de alimentación de un dispositivo de tamaño mediano y grande seleccionado del grupo que consiste en un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable y un sistema de almacenamiento de energía.

- 45 A continuación en el presente documento, se describirán con detalle realizaciones preferidas de la presente invención para facilitar la comprensión de la presente invención. Sin embargo, las realizaciones son simplemente ilustrativas de la presente invención y, por tanto, resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse diversas modificaciones y variaciones sin alejarse del alcance de la presente invención tal como se divulga en las reivindicaciones adjuntas. Resulta obvio que tales variaciones y modificaciones se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos y ejemplos comparativos

- 55 Ejemplo 1: Preparación de nanotubo de carbono

(1) Preparación de catalizador soportado

- 60 Se usó un soporte de óxido de aluminio obtenido mediante la coacción de trihidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ a 250-500 °C.

- Se preparó un catalizador metálico de Co-V introduciendo conjuntamente $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como material precursor de Co, NH_4VO_3 como material precursor de V y ácido cítrico, en el que la razón molar Co:V fue de 10:1. Finalmente, se sometieron el catalizador de Co-V descrito anteriormente y el soporte a agitación a base de agua en un baño de temperatura constante de 60 °C a una razón de 1:10, y luego un catalizador soportado secado a vacío se sometió a coacción durante 10 horas a 700 °C o mayor en una atmósfera de aire seco para preparar un catalizador soportado.

(2) Preparación de nanotubos de carbono

Se colocó el catalizador soportado descrito anteriormente en un reactor de lecho fluidizado (reactor de escala piloto (capacidad del recipiente de reacción interno: 1 m³)) y luego se inyectó un gas mixto en el que se mezclaron etileno:hidrógeno:nitrógeno a una razón en volumen de 1:1:5 a una velocidad de flujo de entrada de 7.000 sccm en el reactor de lecho fluidizado que tenía una temperatura interna de 700 °C para preparar nanotubos de carbono que tienen un diámetro promedio de 12 nm.

Ejemplo 2: Preparación de nanotubos de carbono

Se prepararon nanotubos de carbono que tenían un diámetro promedio de 12 nm de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un reactor de escala comercial (capacidad del recipiente de reacción interno: 4 m³) como reactor de lecho fluidizado y se cambió la velocidad de flujo de entrada del gas mixto a 28.000 sccm.

Ejemplo comparativo 1: Preparación de nanotubos de carbono

Se prepararon nanotubos de carbono que tenían un diámetro promedio de 10 nm y un área de superficie específica de 238 m²/g de entre los productos comerciales de C-Nano Co., Ltd.

Ejemplo comparativo 2: Preparación de nanotubos de carbono

Se prepararon nanotubos de carbono que tenían un diámetro promedio de 10 nm y un área de superficie específica de 249 m²/g de entre los productos comerciales de BTR Co., Ltd.

Ejemplo comparativo 3: Preparación de nanotubos de carbono

Se prepararon nanotubos de carbono que tenían un diámetro promedio de 45 nm y un área de superficie específica de 85 m²/g de entre los productos comerciales de BTR Co., Ltd.

Ejemplo comparativo 4: Preparación de nanotubos de carbono

Se prepararon nanotubos de carbono que tenían un diámetro promedio de 8 nm y un área de superficie específica de 350 m²/g de entre los productos comerciales de JEIO Co., Ltd.

Las propiedades físicas de los nanotubos de carbono de cada uno de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se resumen en las tablas 1 y 2.

[Tabla 1]

	A: La(100) antes de la grafitización (nm)	B: La(100) después de la grafitización (nm)	B-A (nm)	C: Lc(002) antes de la grafitización (nm)	D: Lc(002) después de la grafitización (nm)	D-C (nm)	Área de superficie específica (m ² /g)
Ejemplo 1	6,8	7,6	0,8	4,0	4,0	0,0	181
Ejemplo 2	6,7	7,5	0,8	3,9	4,0	0,1	185
Ejemplo comparativo 1	7,2	7,8	0,6	3,3	3,5	0,2	238
Ejemplo comparativo 2	7,1	7,7	0,6	3,8	4,0	0,2	249
Ejemplo comparativo 3	6,8	7,8	1,0	15,4	15,7	0,3	85
Ejemplo comparativo 4	6,9	6,1	1,2	2,5	2,5	0,0	350

El La(100) y el Lc(002) se derivaron midiendo nanotubos de carbono mediante análisis de difracción de rayos X (XRD). Específicamente, el análisis de XRD se realizó usando un dispositivo de XRD Bruker AXS D4 Endeavor (tensión: 40 kV, corriente: 40 mA), y se midió en las condiciones de radiación de Cu Ka (longitud de onda: 1,54 Å) a una velocidad de barrido de 87,5 segundos por 0,02° desde 2-Theta 10° hasta 90°. Entre los resultados de medición, se midieron la anchura a media altura (FWHM) de un pico de cristal (002) en el que 2θ aparece cerca de 20° a 30° y la anchura a media altura de un pico de cristal (100) en el que 2θ aparece cerca de 38° a 50°, y se obtuvieron un valor de Lc(002) y un valor de La(100) mediante un cálculo a través de la ecuación de Scherrer. La grafitación significa que los nanotubos de carbono se sometieron a tratamiento térmico durante 1 hora a 2500 °C.

El área de superficie específica se midió mediante un método de BET, y específicamente se calculó obteniendo la

cantidad de adsorción de gas de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) usando el dispositivo BELSORP-mini II de BEL Japan Co., Ltd.

[Tabla 2]

	E: A_D/A_G antes de la grafitización	F: A_D/A_G después de la grafitización	E-F	G: FWHM antes de la grafitización (cm^{-1})	H: FWHM después de la grafitización (cm^{-1})	G-H (cm^{-1})	Contenido de grupo funcional que contiene átomos de oxígeno (%) en peso)
Ejemplo 1	0,94	0,40	0,54	63,5	38,8	24,7	1,8
Ejemplo 2	0,98	0,39	0,59	63,6	39,3	24,3	1,9
Ejemplo comparativo 1	0,73	0,36	0,37	48,0	39,2	8,8	0,2
Ejemplo comparativo 2	0,87	0,41	0,46	54,6	39,8	14,8	1,0
Ejemplo comparativo 3	0,99	0,41	0,58	65,2	39,6	25,6	1,7
Ejemplo comparativo 4	1,24	0,36	0,88	72,3	41,1	31,2	2,6

La razón A_D/A_G corresponde a una razón de picos D/G después de obtener un espectro a través de mapeo de Raman en 100 puntos (se usó objeto $\times 4$) usando un dispositivo de análisis de espectro de Raman (NRS-2000B, Jasco) y un láser de 532 nm, y luego promediar el espectro de Raman medido. En este caso, la FWHM del pico G corresponde a la anchura del eje horizontal de un punto correspondiente al valor a la mitad del valor de eje vertical máximo del pico más alto. El contenido del grupo funcional que contiene átomos de oxígeno se midió mediante la medición del contenido de oxígeno mediante un método de análisis elemental a través del analizador ONH836 de LECO Co., Ltd.

Ejemplo experimental 1: Identificación de la estructura de nanotubos de carbono

Se observó cada uno de los nanotubos de carbono del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 a través de una TEM y los resultados se muestran en la figura 1. Específicamente, la figura 2 son fotografías de TEM de los nanotubos de carbono del ejemplo 1 antes del tratamiento de grafitización a 2500 °C ((a) y (b) de la figura 2) y fotografías de TEM de los nanotubos de carbono del ejemplo 1 después del tratamiento de grafitización ((c) y (d) de la figura 2). La figura 3 son fotografías de TEM de los nanotubos de carbono del ejemplo comparativo 1 antes del tratamiento de grafitización a 2500 °C ((a) y (b) de la figura 3) y fotografías de TEM de los nanotubos de carbono del ejemplo comparativo 1 después del tratamiento de grafitización ((c) y (d) de la figura 3).

Cuando se comparan (a) y (b) de la figura 2 y (a) y (b) de la figura 3, puede observarse que los nanotubos de carbono del ejemplo 1 tienen más nodos (porciones curvas) y tienen una forma menos lineal que los nanotubos de carbono del ejemplo comparativo 1.

Además, haciendo referencia no sólo a (a) y (b) de la figura 2 y a (a) y (b) de la figura 3, sino también a (c) y (d) de la figura 2 y a (c) y (d) de la figura 3, puede observarse fácilmente que los nanotubos de carbono del ejemplo 1 tienen una estructura de unidad de crecimiento relativamente corta. Específicamente, puesto que cada unidad de crecimiento (la longitud entre nodos) en el ejemplo 1 pasó a tener una forma lineal después del tratamiento de grafitización, puede observarse que una unidad lineal y una unidad lineal adyacente a la misma se doblan a un ángulo predeterminado. Por otro lado, en el caso del ejemplo comparativo 2, incluso después del tratamiento de grafitización, no se observó la estructura doblada observada en la figura 2.

Ejemplo experimental 2: Resistencia al polvo de los nanotubos de carbono

Se midió la resistencia al polvo del nanotubo de carbono de los nanotubos de carbono de cada uno de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 de la siguiente manera.

Usando un equipo Loresta-GX (MCP-PD51), se llenaron 0,5 g de polvo de nanotubo de carbono en un soporte para muestras y se prensaron a 400 kN, 800 kN, 1200 kN, 1600 kN y 2000 kN para evaluar el valor de resistencia al polvo (Ohm·cm) a 60 MPa.

Ejemplo experimental 3: Resistencia al polvo de la suspensión de electrodo

Se usaron los nanotubos de carbono de cada uno de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 para preparar una suspensión de electrodo de la siguiente manera.

Se mezclaron/agitaron $\text{Li}[\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ que es un material activo de electrodo positivo, cada uno de los nanotubos de carbono descritos anteriormente, poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) que es un aglutinante, H-NBR que es un agente de dispersión y NMP que es un disolvente para preparar una suspensión de electrodo positivo que tenía un contenido de sólidos del 72 %. En la suspensión de electrodo positivo, la razón en peso del material activo de electrodo positivo, los nanotubos de carbono, PVdF y H-NBR fue de 96,2:1,5:2,0:0,3.

Después de eso, se midió la resistencia al polvo de la suspensión de electrodo de la siguiente manera.

La suspensión de electrodo preparada usando los nanotubos de carbono de cada uno de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se secó a vacío durante 3 horas a una temperatura de 130 °C, y luego se pulverizó para preparar un polvo. Después de eso, usando un equipo Loresta GP de Mitsubishi Chem Analytic Co., Ltd, se prepararon gránulos en una atmósfera de 25 °C y una humedad relativa del 50 % en las condiciones de una carga de 9,8 MPa. Después de eso, se midió la resistencia al polvo mediante un método de 4 sondas.

Ejemplo experimental 4: Evaluación de la tasa de retención de capacidad (propiedades de vida útil) de la batería

Se usó cada una de las suspensiones de electrodo preparadas en el ejemplo experimental 3 para fabricar un electrodo de la siguiente manera.

Se aplicó la suspensión de electrodo sobre un colector de corriente de electrodo positivo (Al) que tenía un grosor de 20 μm y luego se secó de manera que el peso de sólidos (cantidad carga) era de 21 mg/cm^2 . Después de eso, se prensó con rodillo el colector de corriente sobre el que se dispuso la suspensión de electrodo positivo mediante un método de prensado con rodillo para ajustar el grosor global del mismo para que fuera de 77 μm . Después de eso, se secó el colector de corriente durante 6 horas en un horno de vacío de 130 °C para fabricar un electrodo positivo.

Se mezclaron grafito artificial que es un material activo de electrodo negativo, negro de carbono que es un material conductor de electrodo negativo, caucho de estireno-butadieno (SBR) y carboximetilcelulosa (CMC) que son aglutinantes en agua destilada a una razón en peso de 96,1:0,5:2,3:1,1, respectivamente, para preparar una suspensión de electrodo negativo. Se aplicó la suspensión preparada sobre un colector de corriente de electrodo negativo (Cu) que tenía un grosor de 20 μm y luego se trató de manera que el peso de sólidos (cantidad de carga) era de 10 mg/cm^2 . Después de eso, se prensó con rodillo el colector de corriente sobre el que se formó la suspensión de electrodo negativo mediante un método de prensado con rodillo para ajustar el grosor final (colector de corriente + capa de material activo) para que fuera de 80 μm . Después de eso, se secó el colector de corriente durante 6 horas en un horno de vacío de 110 °C para fabricar un electrodo negativo.

Después de eso, se montaron el electrodo negativo fabricado y el electrodo positivo fabricado y un separador a base de polietileno que tenía un grosor de 15 μm interpuesto entre los mismos para fabricar una monocelda, y luego se le inyectó a la monocelda una disolución de electrolito (carbonato de etileno (EC)/carbonato etilmetilo (EMC)=1/2 (razón en volumen), hexafluorofosfato de litio (1 mol de LiPF_6)) para fabricar una batería secundaria de litio.

Después de eso, se evaluó la tasa de retención de capacidad de la batería de la siguiente manera.

Se realizó la evaluación de vida útil a alta temperatura a la batería secundaria de litio fabricada en cada uno de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 a 45 °C fijando una tasa C de carga a 1,0 C y una tasa C de descarga a 1,0 C, y se evaluó la tasa de retención de capacidad (%) de las mismas a los 100 ciclos.

Los resultados de los ejemplos experimentales 2 a 4 se muestran en la tabla 3.

[Tabla 3]

	Resistencia al polvo de los nanotubos de carbono ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Resistencia al polvo de la suspensión de electrodo ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Tasa de retención de capacidad (%) de la batería
Ejemplo 1	0,012	66	97,8
Ejemplo 2	0,013	69	97,6
Ejemplo comparativo 1	0,012	75	96,2
Ejemplo comparativo 2	0,013	72	96,5
Ejemplo comparativo 3	0,014	83	95,1
Ejemplo comparativo 4	0,017	77	95,8

REIVINDICACIONES

1. Nanotubo de carbono que tiene
 - 5 (a) un valor de $L_a(100)$ de menos de 7,0 nm cuando se mide mediante XRD;
 - (b) un área de superficie específica de 100 m²/g a 196 m²/g;
 - 10 (c) un valor de B-A de 0,70 nm o mayor, en el que A es un valor de $L_a(100)$ (unidad: nm) medido mediante XRD antes del tratamiento de grafitización del nanotubo de carbono a 2500 °C y B es un valor de $L_a(100)$ (unidad: nm) medido mediante XRD después del tratamiento de grafitización; y
 - 15 (d) un valor de D-C de 0,18 nm o menos, en el que C es un valor de $L_c(002)$ (unidad: nm) medido mediante XRD antes del tratamiento de grafitización del nanotubo de carbono a 2500 °C y D es un valor de $L_c(002)$ (unidad: nm) medido mediante XRD después del tratamiento de grafitización.
2. Nanotubo de carbono según la reivindicación 1, que comprende un grupo funcional que contiene átomos de oxígeno, en el que la cantidad del grupo funcional que contiene átomos de oxígeno es del 1,2 % en peso o mayor en el nanotubo de carbono.
- 20 3. Nanotubo de carbono según la reivindicación 1, que tiene un valor de A_D/A_G de 9,09 o mayor cuando se mide mediante el espectro de Raman.
- 25 4. Nanotubo de carbono según la reivindicación 1, que tiene un valor de E-F de 0,50 o mayor, en el que E es un valor de A_D/A_G cuando el espectro de Raman se mide para el nanotubo de carbono antes del tratamiento de grafitización a 2500 °C y F es un valor de A_D/A_G cuando el espectro de Raman se mide para el nanotubo de carbono después del tratamiento de grafitización.
- 30 5. Nanotubo de carbono según la reivindicación 1, que es un nanotubo de carbono de pared múltiple.
6. Nanotubo de carbono según la reivindicación 1, que tiene un diámetro promedio de 10 nm a 30 nm.
7. Electrodo que comprende el nanotubo de carbono según la reivindicación 1.
- 35 8. Batería secundaria que comprende el electrodo según la reivindicación 7.

FIG. 1

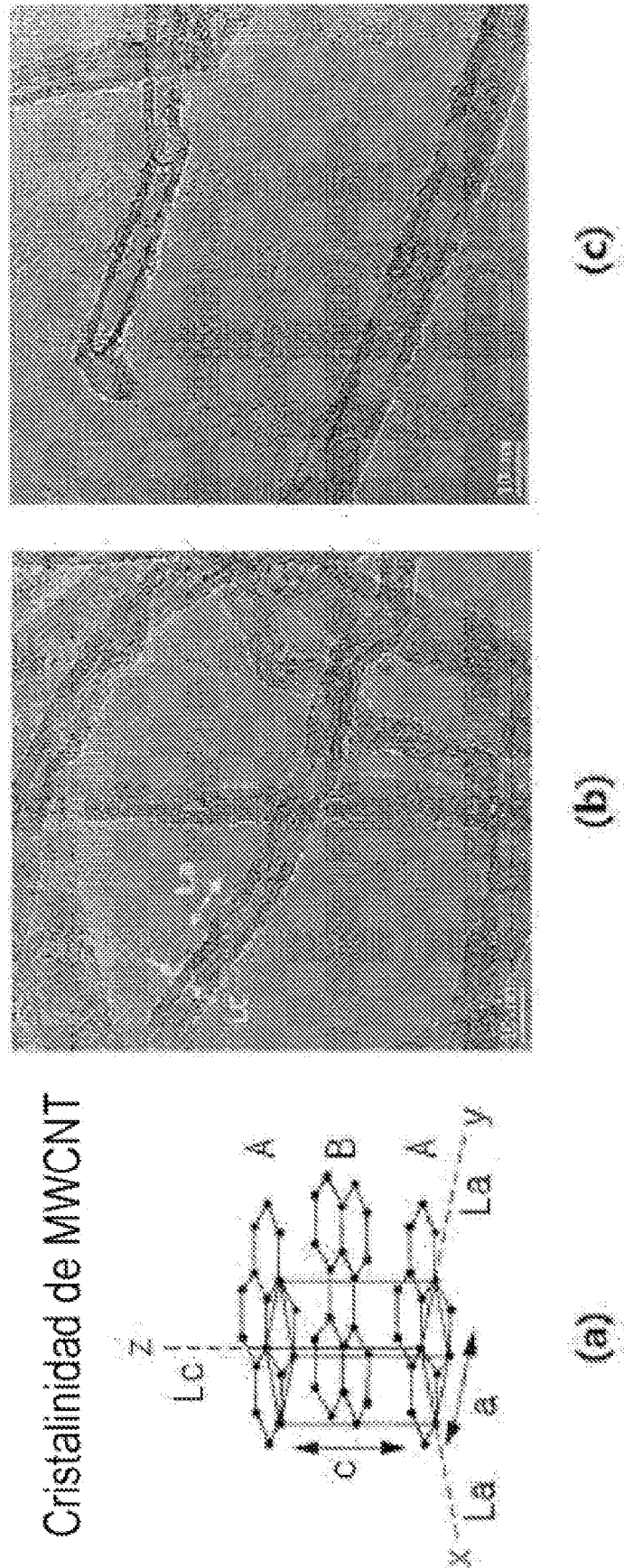
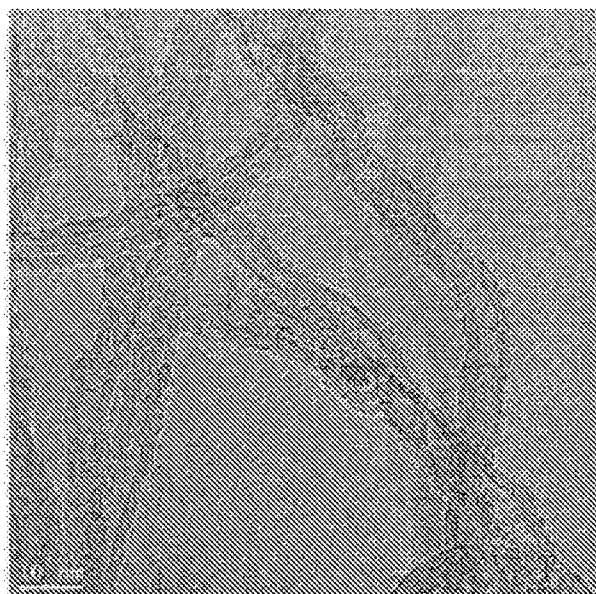


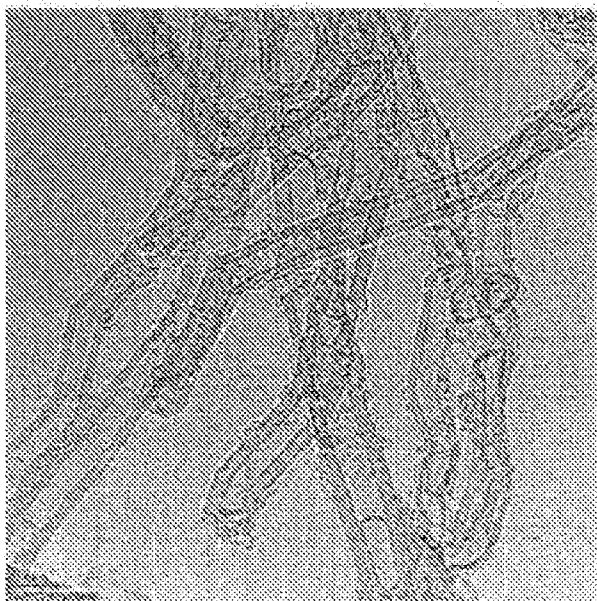
FIG. 2



(a)



(b)

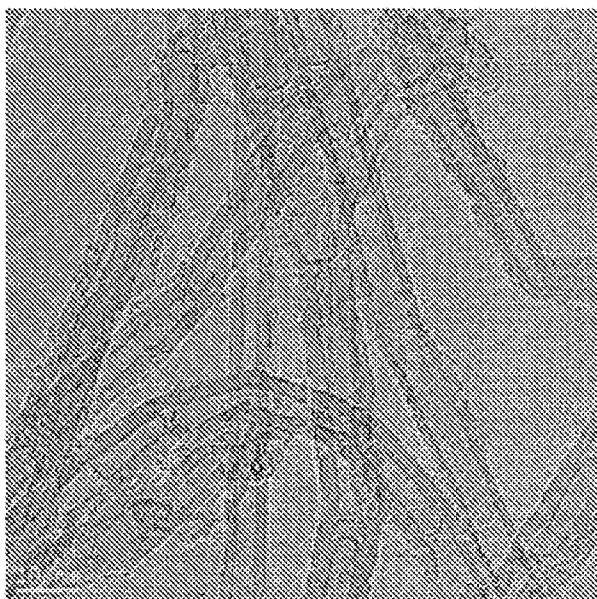


(c)

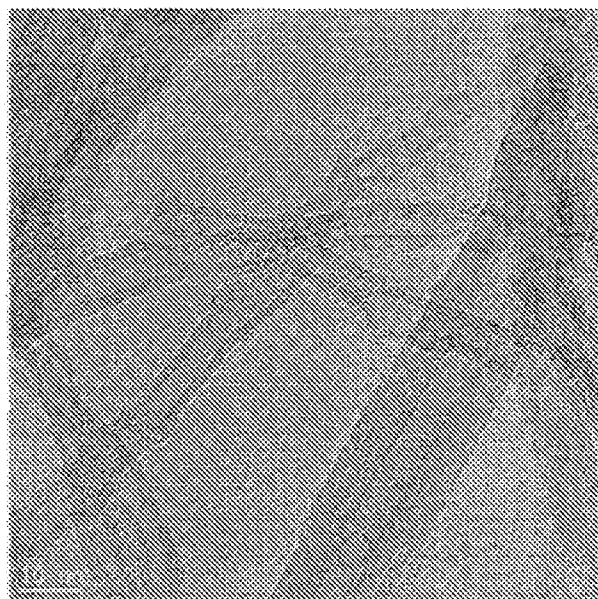


(d)

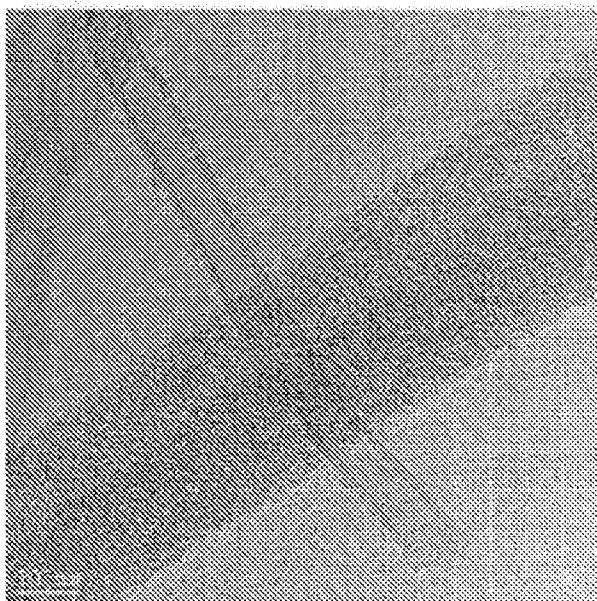
FIG. 3



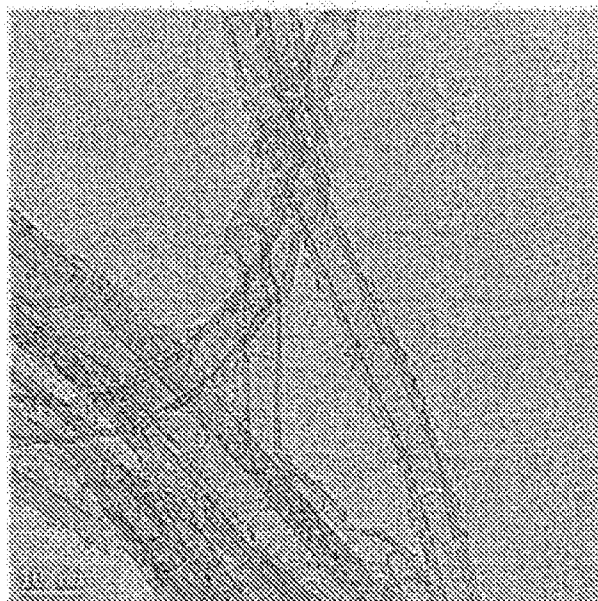
(a)



(b)



(c)



(d)