

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 269**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2019** **PCT/KR2019/017505**
87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2020** **WO20122602**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2019** **E 19896343 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3872896**

54 Título: **Electrodo negativo para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

11.12.2018 KR 20180159388

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.09.2024

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 y
LEE, YONG JU

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 978 269 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo negativo para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye el mismo

5 **Campo técnico****Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

10 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0159388, presentada el 11 de diciembre de 2018, en la Oficina de Propiedad Intelectual de Corea.

20 **Campo técnico**

15 La presente invención se refiere a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo, y particularmente, a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que puede mejorar una disminución en la capacidad del ciclo temprano y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura mediante la inclusión de un material compuesto de óxido de silicio (SiO_x , $0 < x < 2$) que contiene magnesio (Mg) en un material activo de electrodo negativo y la optimización de un tipo y una cantidad de un agente conductor, y a una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo.

20 **Antecedentes de la técnica**

25 La demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado significativamente a medida que han aumentado el desarrollo tecnológico y la demanda con respecto a los dispositivos móviles y, entre estas baterías secundarias, las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía, alto potencial operativo, ciclo de vida largo y baja tasa de autodescarga se han comercializado y usado ampliamente.

30 Un óxido metálico, tal como LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 o LiCrO_2 , se usa como material activo de electrodo positivo que constituye un electrodo positivo de una batería secundaria de litio, y se usa litio metálico, un material a base de carbono, tal como grafito o carbón activado, o un material, tal como óxido de silicio (SiO_x), se usa como material activo de electrodo negativo que constituye un electrodo negativo. Entre estos materiales activos de electrodo negativo, inicialmente se ha usado principalmente litio metálico, pero, recientemente, se ha usado principalmente el material a base de carbono, porque se produce un fenómeno en el que la batería se destruye por el daño de un separador provocado por el crecimiento de átomos de litio sobre la superficie del litio metálico a medida que avanzan los ciclos de carga y descarga. Sin embargo, con respecto al material a base de carbono, tiene la desventaja de que su capacidad es pequeña porque su capacidad teórica es sólo de aproximadamente 400 mAh/g y, por tanto, se han realizado diversos estudios para reemplazar el material a base de carbono mediante el uso de un material a base de silicio (Si) de alta capacidad teórica (4.200 mAh/g) como material activo de electrodo negativo.

40 El documento EP 3 029 759 A1 describe una composición de electrodo para su uso en una celda electroquímica que comprende una aleación de silicio que comprende silicio, hierro y opcionalmente carbono, un aglutinante y un aditivo conductor que comprende nanotubos de carbono. El documento WO 2018/123624 A1 describe una composición de suspensión para un electrodo negativo de celda secundaria no acuosa que contiene un material activo de electrodo negativo que contiene un óxido de litio y titanio, un aglutinante y un disolvente orgánico. El documento WO 45 2018/097213 A1 describe un material de electrodo negativo que incluye partículas de óxido de silicio y un material de carbono.

50 Para mejorar la densidad de energía de la batería secundaria de litio, están usándose un material activo de electrodo positivo con un mayor contenido de níquel (Ni) y un material activo de electrodo negativo a base de silicio. Sin embargo, el SiO entre los materiales a base de silicio tiene la ventaja de que su vida útil es larga debido a su bajo hinchamiento, pero, dado que existe un problema de disminución en la capacidad del ciclo temprano, es necesario mejorarlo.

55 **Documento de la técnica anterior****Documento de patente**

(Documento de patente 1) KR1586816 B

60 **Divulgación de la invención****Problema técnico**

65 Un aspecto de la presente invención proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que puede mejorar una disminución en la capacidad del ciclo temprano y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura, y una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye:

un colector de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de electrodo negativo, en el que la capa de material activo de electrodo negativo incluye:

un material activo de electrodo negativo que incluye un material compuesto de SiO_x que contiene Mg, en el que $0 < x < 2$;

un agente conductor de tipo lineal como primer agente conductor; y

al menos uno de un agente conductor de tipo puntual y un agente conductor a base de grafito en escamas, como segundo agente conductor,

en el que la cantidad del primer agente conductor está en un intervalo del 0,5 % en peso al 1,7 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo, y

un producto de una cantidad en % en peso y un área de superficie específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en m^2/g del segundo agente conductor tiene un valor de 100 o menos, en el que el agente conductor de tipo lineal comprende al menos uno seleccionado de nanotubos de carbono (CNT) y nanofibras de carbono, y en el que el agente conductor de tipo puntual comprende al menos un negro de carbono seleccionado del grupo que consiste en negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico.

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

Efectos ventajosos

Dado que un electrodo negativo de la presente invención incluye un material compuesto de óxido de silicio (SiO_x , $0 < x < 2$) que contiene magnesio (Mg) en un material activo de electrodo negativo y optimiza un tipo y una cantidad de un agente conductor, son excelentes tanto las características de vida (en particular, la mejora en la disminución de la capacidad en los ciclos tempranos) como el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo de la presente invención.

Modo para realizar la invención

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

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

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

Electrodo negativo

Un electrodo negativo de la presente invención es un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye:

un colector de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de electrodo negativo, en el que la capa de material activo de electrodo negativo incluye:

un material activo de electrodo negativo que incluye un material compuesto de SiO_x que contiene Mg en el que $0 < x < 2$;

un agente conductor de tipo lineal como primer agente conductor; y

al menos uno de un agente conductor de tipo puntual y un agente conductor a base de grafito en escamas, como

segundo agente conductor,

en el que la cantidad del primer agente conductor está en un intervalo del 0,5 % en peso al 1,7 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo, y

un producto de una cantidad en % en peso y un área de superficie específica BET en m^2/g del segundo agente conductor tiene un valor de 100 o menos, en el que el agente conductor de tipo lineal comprende al menos uno seleccionado de nanotubos de carbono (CNT) y nanofibras de carbono, y en el que el agente conductor de tipo puntual comprende al menos un negro de carbono seleccionado del grupo que consiste en negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico.

El material activo de electrodo negativo incluye además grafito y puede ser una mezcla del material compuesto de óxido de silicio (SiO_x , $0 < x < 2$) que contiene Mg y grafito. En este caso, la razón en peso del material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg: grafito puede estar en el intervalo de 1:99 a 50:50, por ejemplo, de 3:95 a 20:80. Si el material compuesto de óxido de silicio se incluye en una cantidad menor que el intervalo anterior, dado que es difícil un aumento en la densidad de energía, puede ser difícil conseguir una batería de alta capacidad, y, si el material compuesto de óxido de silicio se incluye en una cantidad mayor que el intervalo anterior, puede aumentarse un grado de expansión de volumen del electrodo negativo.

El material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg es un material compuesto de óxido de silicio que contiene al menos una fase de silicato seleccionada del grupo que consiste en Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 , en el que el material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg puede incluir una capa de recubrimiento de carbono sobre una superficie del mismo.

Específicamente, el material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg se forma dopando un óxido de silicio con Mg, en el que la al menos una fase de silicato seleccionada del grupo que consiste en Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 puede estar presente en forma de un dominio en el material compuesto de óxido de silicio mediante el Mg dopado.

El agente conductor de tipo lineal, como primer agente conductor, comprende nanotubos de carbono (CNT) o nanofibras de carbono, y el agente conductor de tipo puntual, como segundo agente conductor, comprende al menos un negro de carbono seleccionado del grupo que consiste en negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico.

El agente conductor de tipo lineal, como primer agente conductor, puede incluirse en una cantidad del 0,5 % en peso al 1,7 % en peso, por ejemplo, del 0,5 % en peso al 1,5 % en peso basado en el peso total del material activo de electrodo negativo.

En el caso en el que el agente conductor de tipo lineal se incluye en una cantidad inferior al 0,5 % en peso, ya que una trayectoria eléctrica puede romperse fácilmente mientras el material compuesto de óxido de silicio en el electrodo sufre expansión/contracción repetida durante la carga y descarga de litio, la cantidad del agente conductor de tipo lineal puede no ser suficiente para evitar esto y, en el caso en el que el agente conductor de tipo lineal se incluye en una cantidad superior al 1,7 % en peso, dado que el recubrimiento del electrodo puede ser difícil o es posible que el agente conductor de tipo lineal no esté bien disperso debido a un aumento en la viscosidad de una suspensión, el electrodo puede estar en malas condiciones.

Un producto de una cantidad y un área de superficie específica BET del segundo agente conductor puede ser menor o igual a 100, y puede tener específicamente un valor de 30 a 100.

En el caso en el que el valor anterior sea superior a 100, dado que la reacción secundaria con una disolución electrolítica aumenta cuando la batería se almacena a alta temperatura, aumenta la película y puede acelerarse el consumo de la disolución electrolítica.

El agente conductor de tipo puntual, como segundo agente conductor, puede tener un área de superficie específica BET de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1.300 \text{ m}^2/\text{g}$, y el agente conductor a base de grafito en escamas puede tener un área de superficie específica BET de $3 \text{ m}^2/\text{g}$ a $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

Específicamente, el agente conductor de tipo puntual puede ser Super C65 ($\text{BET}=62 \text{ m}^2/\text{g}$), y el agente conductor a base de grafito en escamas puede ser SFG6L ($\text{BET}=17 \text{ m}^2/\text{g}$).

En el caso en el que el segundo agente conductor es el agente conductor de tipo puntual, su cantidad puede ser del 3,3 % en peso o menos, por ejemplo, del 1,6 % en peso o menos, y, en el caso en el que el segundo agente conductor es el agente conductor a base de grafito en escamas, su cantidad puede ser del 33,3 % en peso o menos, por ejemplo, del 5,8 % en peso o menos.

Específicamente, en el caso en el que el segundo agente conductor es Super C65 como agente conductor de tipo puntual, una cantidad de Super C65 puede ser del 1,6 % en peso o menos, por ejemplo, del 0,5 % en peso al 1,6 %

en peso, y, en el caso en el que el segundo agente conductor es SFG6L como agente conductor a base de grafito en escamas, la cantidad del SFG6L puede ser del 5,8 % en peso o menos, por ejemplo, del 1,8 % en peso al 5,8 % en peso, en el que un producto de la cantidad (% en peso) y el área de superficie específica BET (m^2/g) del segundo agente conductor puede tener un valor de 100 o menos, por ejemplo, de 30 a 100.

Además, la capa de material activo de electrodo negativo generalmente incluye además un espesante y un aglutinante.

Como en el caso de preparar un electrodo negativo común para una batería secundaria de litio, se prepara una suspensión de electrodo negativo disolviendo o dispersando el material activo de electrodo negativo, el agente conductor y/o el aglutinante, en un disolvente, y el electrodo negativo de la presente invención puede prepararse de tal manera que se recubre la suspensión del electrodo negativo sobre al menos una superficie de un colector de electrodo negativo, se seca y luego se prensa.

El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable tratado en la superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares, y una aleación de aluminio-cadmio. Además, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector del electrodo negativo para mejorar la adhesión del material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de electrodo negativo puede usarse en diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido y similares.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, por ejemplo, del 85 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. Cuando el material activo de electrodo negativo se incluye dentro del intervalo de cantidades descrito anteriormente, pueden presentarse excelentes características de capacidad.

El aglutinante mejora la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo negativo y la adhesión entre el material activo de electrodo negativo y el colector de corriente. Ejemplos específicos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho de flúor o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo.

El espesante puede incluir metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, bencilcelulosa, tritilcelulosa, cianoetilcelulosa, carboximetilcelulosa (CMC), carboxietilcelulosa, aminoetilcelulosa, nitrocelulosa, éter de celulosa o sal sódica de carboximetilcelulosa (CMCNa). El espesante puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo.

El disolvente usado en la preparación de la suspensión del electrodo negativo puede ser un disolvente habitualmente usado en la técnica y, por ejemplo, pueden usarse solos dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona o agua o puede usarse una mezcla de los mismos. La cantidad del disolvente usado puede ajustarse apropiadamente teniendo en cuenta el espesor del recubrimiento de la suspensión, el rendimiento de fabricación y la viscosidad.

El electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la presente invención incluye los siguientes como elementos esenciales: el material activo de electrodo negativo incluye el material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg (configuración 1), incluye el agente conductor de tipo lineal, como primer agente conductor, en una cantidad del 0,5 % en peso al 1,7 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo (configuración 2), e incluye al menos uno del agente conductor de tipo puntual y el agente conductor a base de grafito en escamas, como segundo agente conductor, en el que el producto de la cantidad (% en peso) de y el área de superficie específica BET (m^2/g) del segundo agente conductor tiene un valor de 100 o menos (configuración 3).

Es decir, cuando los tres elementos se combinan esencialmente, puede obtenerse el efecto deseado de la presente invención.

Por ejemplo, en el caso en el que el agente conductor incluido en el electrodo negativo no incluye tanto el primer agente conductor como el segundo agente conductor, sino que incluye sólo uno de ellos; e, incluso si el agente conductor incluye tanto el primer agente conductor como el segundo agente conductor, en el caso en el que la cantidad del primer aditivo esté fuera del intervalo de la configuración 2 o en el caso en el que la cantidad del segundo aditivo no satisface el valor de la configuración 3, puede resultar difícil en estos casos satisfacer las características de vida y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura deseados (véase la tabla 1 a

continuación).

Además de su significado individual, los intervalos numéricos tienen un efecto óptimo cuando se combinan las tres configuraciones.

Batería secundaria de litio

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

El electrodo negativo según la presente invención puede ser adecuado para la preparación de la batería secundaria de litio.

Específicamente, la batería secundaria de litio según la presente invención incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo dispuesto para estar orientado hacia el electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y un electrolito, en el que el electrodo negativo es el electrodo negativo descrito anteriormente según la presente invención.

La batería secundaria puede incluir además selectivamente una carcasa de batería que aloja un conjunto de electrodos del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, y un elemento de sellado que sella la carcasa de batería.

La batería secundaria de litio puede prepararse según un método de preparación de batería secundaria convencional excepto que se usa el electrodo negativo según la presente invención.

En la batería secundaria, el electrodo positivo incluye un colector de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de electrodo positivo.

El electrodo positivo puede prepararse según un método de preparación de electrodo positivo convencional generalmente conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede prepararse mediante un método en el que se prepara una suspensión de electrodo positivo disolviendo o dispersando componentes que constituyen la capa de material activo de electrodo positivo, es decir, un material activo de electrodo positivo, un agente conductor y/o un aglutinante en un disolvente, y se recubre la suspensión del electrodo positivo sobre al menos una superficie del colector de electrodo positivo, se seca y luego se prensa, o puede prepararse colando la suspensión del electrodo positivo sobre un soporte separado y luego laminando una película separada del soporte sobre el colector del electrodo positivo.

El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido o aluminio o acero inoxidable tratado en la superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares. Además, el colector de electrodo positivo normalmente puede tener un espesor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido y similares.

Como material activo de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse un compuesto en capas, tal como óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) y óxido de litio y níquel (LiNiO_2), o un compuesto sustituido con al menos un metal de transición; óxidos de litio y manganeso tales como $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (donde y es de 0 a 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; óxido de cobre y litio (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio tales como LiV_3O_8 , Li_3VO_4 , V_2O_5 y $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxido de níquel y litio tipo sitio Ni representado por la fórmula química $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (donde M = cobalto (Co), manganeso (Mn), aluminio (Al), cobre (Cu), hierro (Fe), magnesio (Mg), boro (B) o galio (Ga), y es de 0,01 a 0,3); óxido compuesto de litio y manganeso representado por la fórmula química $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (donde M = Co, níquel (Ni), Fe, cromo (Cr), zinc (Zn) o tantalio (Ta), y es de 0,01 a 0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (donde M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn_2O_4 que tiene una parte de Li sustituida con iones de metales alcalinotérreos; un compuesto disulfuro; o $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, pero el material activo de electrodo positivo no se limita a los mismos.

Además, el aglutinante puede ser el mismo que el descrito anteriormente en el electrodo negativo, y el agente conductor se usa para proporcionar conductividad al electrodo, en el que puede usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga una conductividad electrónica adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Ejemplos específicos del agente conductor pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial; materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de humo, negro térmico y fibras de carbono; polvo o fibras de metal tal como cobre, níquel, aluminio y plata; fibras cortas monocristalinas conductores tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno, y uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El agente conductor puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 30 %

en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

En la batería secundaria, el separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de iones de litio, en la que cualquier separador puede usarse como separador sin limitación particular siempre que se use típicamente en una batería secundaria, y particularmente, puede usarse un separador que tenga una alta capacidad de retención de humedad para un electrolito, así como una baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito. Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tenga dos o más capas de la misma. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno). Además, puede usarse un separador recubierto que incluya un componente cerámico o un material polimérico para asegurar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente el separador que tiene una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

Como electrolito, puede usarse un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito inorgánico sólido o un electrolito inorgánico de tipo fundido, que puede usarse en la preparación de la batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Específicamente, el electrolito puede incluir un disolvente orgánico y una sal de litio.

Puede usarse cualquier disolvente orgánico como disolvente orgánico sin limitación particular siempre que pueda funcionar como un medio a través del cual puedan moverse los iones implicados en una reacción electroquímica de la batería. Específicamente, pueden usarse como disolvente orgánico un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona y ϵ -caprolactona; un disolvente a base de éter tal como dibutil éter o tetrahidrofurano; un disolvente a base de cetona tal como ciclohexanona; un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos tales como benceno y fluorobenceno; o un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC) y carbonato de propileno (PC); un disolvente a base de alcohol tal como alcohol etílico y alcohol isopropílico; nitrilos tales como Ra-CN (donde Ra es un grupo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y puede incluir un doble enlace, un anillo aromático o un enlace éter); amidas tales como dimetilformamida; dioxolanos tales como 1,3-dioxolano; o sulfolanos. Entre estos disolventes, puede usarse el disolvente a base de carbonato y, por ejemplo, puede usarse una mezcla de un carbonato cíclico (por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno) que tiene una conductividad iónica alta y una constante dieléctrica alta, que puede aumentar el rendimiento de carga/descarga de la batería, y un compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad (por ejemplo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo). En este caso, el rendimiento de la disolución electrolítica puede ser excelente cuando el carbonato cíclico y el carbonato de cadena se mezclan en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9.

La sal de litio puede usarse sin limitación particular siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar iones de litio usados en la batería secundaria de litio. Específicamente, puede usarse LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ como sal de litio. La sal de litio puede usarse en un intervalo de concentración de 0,1 M a 2,0 M. En el caso en el que la concentración de la sal de litio esté incluida dentro del intervalo anterior, dado que el electrolito puede tener una conductividad y viscosidad apropiadas, puede obtenerse un rendimiento excelente del electrolito y los iones de litio pueden moverse efectivamente.

Para mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir la reducción de la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería, además de los componentes del electrolito, pueden incluirse adicionalmente en el electrolito al menos un aditivo, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato de haloalqueno tal como carbonato de difluoroetileno; piridina, trietilfosfito, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glucina, triamida hexametilfosfórica, un derivado de nitrobenzono, azufre, un colorante de quinona imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol o tricloruro de aluminio. En este caso, el aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del electrolito.

Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle según los ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos se presentan simplemente para ejemplificar la presente invención y no para limitar el alcance de la presente invención.

El área de superficie específica BET de Super C65, como agente conductor usado en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, fue de $62 \text{ m}^2/\text{g}$, y el área de superficie específica BET de SFG6L fue de $17 \text{ m}^2/\text{g}$. El área de

superficie específica se midió mediante un método de BET, en el que, específicamente, el área de superficie específica puede calcularse a partir de una cantidad de adsorción de gas nitrógeno a una temperatura de nitrógeno líquido (77 K) usando al aparato BELSORP-mini II de Bell Japan Inc.

5 Ejemplo 1.

Se mezclaron " SiO_2x ($0 < \text{x} < 2$) que contiene al menos una fase de silicato seleccionada de Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 (material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg)", que se formó dopando SiO_x ($0 < \text{x} < 2$) con Mg, y grafito natural esférico en una razón en peso de 15:85 para usarse como material activo de electrodo negativo, y se mezclaron el material activo de electrodo negativo, CNT, Super C65 (agente conductor de tipo puntual), CMC y SBR en una razón en peso de 96:1:1:1:1 para preparar una suspensión de electrodo negativo. Se recubrió la suspensión de electrodo negativo sobre un colector de corriente de cobre, se secó y se laminó para preparar un electrodo negativo.

15 Ejemplo 2.

Se mezclaron " SiO_2x ($0 < \text{x} < 2$) que contiene al menos una fase de silicato seleccionada de Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 (material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg)", que se formó dopando SiO_x ($0 < \text{x} < 2$) con Mg, y grafito natural esférico en una razón en peso de 15:85 para usarse como material activo de electrodo negativo, y se mezclaron el material activo de electrodo negativo, CNT, SFG6L (agente conductor a base de grafito en escamas), CMC y SBR en una razón en peso de 92:1:5:1:1 para preparar una suspensión de electrodo negativo. Se recubrió la suspensión de electrodo negativo sobre un colector de corriente de cobre, se secó y se laminó para preparar un electrodo negativo.

25 Ejemplo 3.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que en el ejemplo 1 se usó el 0,75 % en peso de CNT para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, Super C65 (agente conductor de tipo puntual), CMC y SBR en una razón de peso de 96,25:0,75:1:1:1.

30 Ejemplo 4.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que en el ejemplo 2 se usó el 0,75 % en peso de CNT para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, SFG6L (agente conductor a base de grafito en escamas), CMC y SBR en una razón de peso de 92,25:0,75:5:1:1.

Ejemplo 5.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que en el ejemplo 1 se usó el 1,5 % en peso de CNT para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, Super C65 (agente conductor de tipo puntual), CMC y SBR en una razón de peso de 95,5:1,5:1:1:1.

Ejemplo 6.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que en el ejemplo 2 se usó el 1,5 % en peso de CNT para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, SFG6L (agente conductor a base de grafito en escamas), CMC y SBR en una razón de peso de 91,5:1,5:5:1:1.

Ejemplo comparativo 1.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que no se usó CNT como agente conductor y sólo se usó Super C65 en el ejemplo 1 para mezclar el material activo de electrodo negativo, Super C65, CMC y SBR en una razón en peso de 96:2:1:1.

55 Ejemplo comparativo 2.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que no se usó CNT como agente conductor y sólo se usó SFG6L en el ejemplo 2 para mezclar el material activo de electrodo negativo, SFG6L, CMC y SBR en una razón en peso de 88:10:1:1.

60 Ejemplo comparativo 3.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que sólo se usó el 1 % en peso de CNT como agente conductor en el ejemplo 1 para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, CMC y SBR en una razón en peso de 97:1:1:1.

Ejemplo comparativo 4.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que en el ejemplo 1 se usó el 0,4 % en peso de CNT para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, Super C65, CMC y SBR en una razón en peso de 96:0,4:1:1:1.

Ejemplo comparativo 5.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que en el ejemplo 1 sólo se usó el 2 % en peso de CNT como agente conductor para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, CMC y SBR en una razón en peso de 96:2:1:1.

Ejemplo comparativo 6.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que en el ejemplo 1 se usó 2 % en peso de Super C65 para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, Super C65, CMC y SBR en una razón en peso de 95:1:2:1:1.

Ejemplo comparativo 7.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que en el ejemplo 2 se usó el 10 % en peso de SFG6L para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, SFG6L, CMC y SBR en una razón en peso de 87:1:10:1:1.

Ejemplo comparativo 8.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que en el ejemplo 1 se usó el 2 % en peso de CNT para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, Super C65, CMC y SBR en una razón en peso de 95:2:1:1:1.

Ejemplo comparativo 9.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que en el ejemplo 2 se usó el 2 % en peso de CNT para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, SFG6L, CMC y SBR en una razón en peso de 91:2:5:1:1.

Ejemplo comparativo 10.

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que en el ejemplo 2 se usó el 0,4 % en peso de CNT para mezclar el material activo de electrodo negativo, CNT, SFG6L, CMC y SBR en una razón en peso de 92,6:0,4:5:1:1.

Ejemplo experimental 1. Retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C

Se usaron un electrodo positivo NCM 811 y los electrodos negativos preparados en los ejemplos y los ejemplos comparativos para preparar monoceldas.

Cada una de las monoceldas preparadas usando los electrodos negativos preparados en los ejemplos y los ejemplos comparativos se cargó y descargó a 1C/1C a 25 °C para confirmar la retención de capacidad después de 100 ciclos.

La retención de capacidad se midió según la siguiente ecuación (1).

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

Las capacidades de descarga medidas se presentan en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo experimental 2. Retención de capacidad después de 2 semanas de almacenamiento a 60 °C

Se usaron un electrodo positivo NCM 811 y los electrodos negativos preparados en los ejemplos y los ejemplos comparativos para preparar monoceldas.

Después de que cada una de las monoceldas preparadas usando los electrodos negativos preparados en los ejemplos y los ejemplos comparativos se cargó a un estado de carga (SOC) de 100 bajo una condición de corriente constante/tensión constante (CC/CV) (específicamente se cargó en CC a 4,2 V y luego se cargó en CV a 0,05 C) a

25 °C y luego se almacenó a una temperatura alta de 60 °C durante 2 semanas, la retención de capacidad se midió nuevamente a temperatura ambiente, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

5

Electrodos negativos usados en monoceldas	Tipo y cantidad de agente conductor (% basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo)	Ejemplo experimental 1. Retención de capacidad (%) después de 100 ciclos a 1C/1C, 25 °C	Ejemplo experimental 2. Retención de capacidad (%) después de 2 semanas de almacenamiento a 60 °C, 100 SOC
Ejemplo 1	CNT al 1 %, Super C65 al 1 %	91,8	94,7
Ejemplo 2	CNT al 1 %, SFG6L al 5 %	92,3	94,1
Ejemplo 3	CNT al 0,75 %, Super C65 al 1 %	91,6	95,3
Ejemplo 4	CNT al 0,75 %, SFG6L al 5 %	91,7	95,2
Ejemplo 5	CNT al 1,5 %, Super C65 al 1 %	92,4	94,3
Ejemplo 6	CNT al 1,5 %, SFG6L al 5 %	92,2	93,9
Ejemplo comparativo 1	Super C65 al 2 %	78,2	83,5
Ejemplo comparativo 2	SFG6L al 10 %	74,1	79,2
Ejemplo comparativo 3	CNT al 1 %	87,6	89,3
Ejemplo comparativo 4	CNT al 0,4 %, Super C65 al 1 %	85,9	88,8
Ejemplo comparativo 5	CNT al 2 %	No hay ensamblaje de celda debido a malas condiciones del electrodo	
Ejemplo comparativo 6	CNT al 1 %, Super C65 al 2 %	92,5	89,1
Ejemplo comparativo 7	CNT al 1 %, SFG6L al 10 %	90,4	87,6
Ejemplo comparativo 8	CNT al 2 %, Super C65 al 1 %	No hay ensamblaje de celda debido a malas condiciones del electrodo	
Ejemplo comparativo 9	CNT al 2 %, SFG6L al 5 %	No hay ensamblaje de celda debido a malas condiciones del electrodo	
Ejemplo comparativo 10	CNT al 0,4 %, SFG6L al 5 %	85,4	88,1

A partir de los resultados de la tabla 1, puede confirmarse que tanto las características de vida (en particular, la mejora en la disminución de la capacidad en los ciclos tempranos) como el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de las celdas que usan los electrodos negativos de los ejemplos fueron excelentes en comparación con los de las celdas que usan los electrodos negativos de los ejemplos comparativos.

10

Por ejemplo, en el caso en el que el agente conductor incluido en el electrodo negativo no incluía ni el primer agente conductor ni el segundo agente conductor sino que incluía sólo uno de los mismos (ejemplos comparativos 1, 2, 3 y 5); e, incluso si el agente conductor incluyera tanto el primer agente conductor como el segundo agente conductor, en el caso en el que la cantidad del primer agente conductor estuviera fuera del intervalo de la configuración 2 (ejemplos comparativos 4, 8, 9 y 10) o en el caso en el que la cantidad del segundo agente conductor no satisfizo el valor de la configuración 3 (ejemplos comparativos 6 y 7), fue difícil en todos estos casos satisfacer las características de vida y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura deseados (véase la tabla 1).

15

Específicamente, en el caso en el que el primer agente conductor no se incluyó como agente conductor, pero sólo se incluyó el segundo agente conductor (Super C65 o SFG6L) (ejemplos comparativos 1 y 2), puede confirmarse que las retenciones de capacidad después de 100 ciclos y las retenciones de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura se redujeron significativamente en comparación con las de los ejemplos.

20

Además, en el caso en el que no se incluyó el segundo agente conductor, pero sólo se incluyó el CNT, como primer agente conductor (ejemplos comparativos 3 y 5), puede confirmarse que la retención de capacidad después de 100

25

ciclos y la retención de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura se redujeron significativamente en comparación con las de los ejemplos incluso si la cantidad del mismo estaba dentro del intervalo (1 % en peso) de la presente invención (ejemplo comparativo 3), y, en el caso en el que se incluyó la cantidad excesiva (2 % en peso) mientras que sólo se incluyó el CNT (ejemplo comparativo 5), dado que los CNT no estaban bien dispersos y el estado de la superficie del electrodo era malo, fue difícil ensamblar una celda.

Además, en el caso en el que la cantidad del primer agente conductor (CNT) fuera del 0,4 % en peso, que era menor que el intervalo de la presente invención, incluso si se incluyeran tanto el primer agente conductor (CNT) como el segundo agente conductor (Super C65 o SFG6L) (ejemplos comparativos 4 y 10), puede confirmarse que las retenciones de capacidad después de 100 ciclos y las retenciones de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura se redujeron significativamente en comparación con las de los ejemplos, y, en el caso en el que la cantidad del primer agente conductor (CNT) fuera del 2 % en peso, que fue mayor que el intervalo de la presente invención, incluso si se incluyeran tanto el primer agente conductor (CNT) como el segundo agente conductor (Super C65 o SFG6L) (ejemplos comparativos 8 y 9), dado que los CNT no estaban bien dispersos y el estado de la superficie del electrodo era malo, fue difícil ensamblar las celdas.

Además, en el caso en el que un producto de la cantidad y el área de superficie específica BET del segundo agente conductor fuera mayor de 100, incluso si se incluyeran tanto el primer agente conductor (CNT) como el segundo agente conductor (Super C65 o SFG6L) (ejemplos comparativos 6 y 7), puede confirmarse que las retenciones de capacidad después de 100 ciclos fueron similares a las de los ejemplos, pero las retenciones de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura se redujeron significativamente.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio, comprendiendo el electrodo negativo un colector de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de electrodo negativo, en el que la capa de material activo de electrodo negativo comprende:
 - un material activo de electrodo negativo que incluye un material compuesto de SiO_x que contiene Mg, en el que $0 < x < 2$;
 - un agente conductor de tipo lineal como primer agente conductor; y
 - al menos uno de un agente conductor de tipo puntual y un agente conductor a base de grafito en escamas, como segundo agente conductor,
 - en el que la cantidad del primer agente conductor está en un intervalo del 0,5 % en peso al 1,7 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo, y
 - un producto de una cantidad en % en peso y un área de superficie específica BET en m^2/g del segundo agente conductor tiene un valor de 100 o menos,
 - en el que el agente conductor de tipo lineal comprende al menos uno seleccionado de nanotubos de carbono (CNT) y nanofibras de carbono, y
 - en el que el agente conductor de tipo puntual comprende al menos un negro de carbono seleccionado del grupo que consiste en negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico.
2. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el agente conductor de tipo lineal, como primer agente conductor, se incluye en una cantidad del 0,5 % en peso al 1,5 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo.
3. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo comprende además grafito.
4. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 3, en el que la razón en peso del material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg: grafito está en el intervalo de 1:99 a 50:50.
5. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg es un material compuesto de óxido de silicio que contiene al menos una fase de silicato seleccionada del grupo que consiste en Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 .
6. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el producto de la cantidad en % en peso y el área de superficie específica BET en m^2/g del segundo agente conductor tiene un valor de 30 a 100.
7. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el agente conductor de tipo puntual tiene un área de superficie específica BET de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1.300 \text{ m}^2/\text{g}$.
8. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el agente conductor a base de grafito en escamas tiene un área de superficie específica BET de $3 \text{ m}^2/\text{g}$ a $40 \text{ m}^2/\text{g}$.
9. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 7, en el que la cantidad del agente conductor de tipo puntual es del 1,6 % en peso o menos.
10. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 8, en el que la cantidad del agente conductor a base de grafito en escamas es del 5,8 % en peso o menos.
11. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la capa de material activo de electrodo negativo comprende además un espesante y un aglutinante.
12. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg comprende una capa de recubrimiento de carbono sobre una superficie del mismo.
13. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.