

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 977**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/13</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/134</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/38</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/48</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/525</b>	(2010.01)
<b>H01M 10/42</b>	(2006.01)
<b>H01M 10/0525</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2020 PCT/KR2020/003471**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2020 WO20185013**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2020 E 20769526 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024 EP 3863105**

54 Título: **Batería secundaria**

30 Prioridad:

**12.03.2019 KR 20190028272**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.10.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIM, YOUNG JAE y  
YOO, JUNG WOO**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 2 982 977 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**

Batería secundaria

5 **Campo técnico**

**Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

10 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0028272, presentada el 12 de marzo de 2019, en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

**Campo técnico**

15 La presente invención se refiere a una batería secundaria.

**Antecedentes de la técnica**

20 Recientemente, la demanda de una batería secundaria pequeña y ligera que tenga una capacidad relativamente alta aumenta rápidamente debido a la rápida expansión de dispositivos electrónicos que usan baterías, tales como teléfonos celulares, ordenadores portátiles, vehículos eléctricos y similares. Particularmente, una batería secundaria de litio es ligera y tiene una alta densidad de energía y, por tanto, está atrayendo la atención como fuente de alimentación de accionamiento para dispositivos portátiles. Por tanto, se han realizado activamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de una batería secundaria de litio.

25 Normalmente, una batería secundaria de litio incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, un electrolito, un disolvente orgánico, y similares. Además, un electrodo positivo y un electrodo negativo pueden tener una capa de material activo que incluye un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo en un colector de corriente. En el electrodo positivo, se usa como material activo de electrodo positivo un óxido metálico que contiene litio tal como  
30  $\text{LiCoO}_2$  o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y, por consiguiente, en el electrodo negativo, se usa como material activo de electrodo negativo un material activo a base de carbono o un material activo a base de silicio que no contiene litio.

35 Particularmente, entre los materiales activos de electrodo negativo, un material activo a base de silicio está trayendo la atención porque tiene una capacidad de aproximadamente 10 veces mayor que la de un material activo a base de carbono, y debido a la alta capacidad del mismo, el material activo a base de silicio tiene la ventaja de ser capaz de logra una alta densidad de energía incluso con un electrodo delgado. Sin embargo, un material activo a base de silicio no se usa universalmente debido al problema de la expansión de volumen según la carga/descarga y el deterioro de las propiedades de vida útil provocado por el mismo.

40 Por tanto, existe una demanda para el desarrollo de una batería secundaria capaz de mejorar las propiedades de vida útil mientras que implementa la alta capacidad y la alta densidad de energía de un material activo a base de silicio.

45 La patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2017-0074030 se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, a un método para preparar el mismo, y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo, y divulga un material activo de electrodo negativo que incluye un material compuesto poroso de silicio-carbono. Sin embargo, existe un límite en la resolución de los problemas mencionados anteriormente.

50 El documento US 2005/106464 A1 divulga una batería secundaria de litio, en la que la razón de la capacidad de descarga por área unitaria del electrodo negativo con respecto a la del electrodo positivo es de desde 1,5 hasta 3.

55 El documento JP 2017 147194 A divulga una batería secundaria en la que la razón P/N de la masa del electrodo positivo con respecto a la masa del electrodo negativo es de 6,80 a 8,00.

**Documento de la técnica anterior**

**Bibliografía de patentes**

60 Solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2017-0074030

**Divulgación de la invención**

**Problema técnico**

65 Un aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria que presenta propiedades de capacidad,

densidad de energía y vida útil mejoradas.

**Solución técnica**

5 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria que incluye un electrodo negativo que tiene una capa de material activo de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo, un electrodo positivo que está orientado hacia el electrodo negativo y que tiene una capa de material activo de electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y un electrolito, en la que el material activo de electrodo negativo incluye un material activo a base de silicio y una razón N/P calculada mediante la ecuación 1 a continuación es de 1,92 a 2,60.

[Ecuación 1]

15 Razón N/P = capacidad de descarga por área unitaria de electrodo negativo/capacidad de descarga por área unitaria de electrodo positivo,

y una porosidad del electrodo negativo calculada mediante la ecuación 2 a continuación es del 37 % al 45 %,

20 [Ecuación 2]

Porosidad del electrodo negativo (%) = {1 - (densidad de electrodo del electrodo negativo/densidad real del electrodo negativo)} x 100, tal como se determina en la descripción.

**Efectos ventajosos**

Una batería secundaria de la presente invención, tal como se define en la reivindicación 1, ajusta una razón N/P, que es una razón de capacidad de descarga de un electrodo positivo y un electrodo negativo, para estar en un intervalo específico, de modo que se minimiza la influencia del problema de expansión de volumen de un electrodo negativo usando un material activo a base de silicio en la batería secundaria, mejorando de ese modo las propiedades de vida útil, y puede lograrse la implementación de capacidad, propiedades de tasa y densidad de energía altas debido al uso de un material activo a base de silicio.

**Modo para llevar a cabo la invención**

35 Se entenderá que las expresiones o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones de la presente invención no se interpretarán como limitados a tener el significado definido en los diccionarios de uso habitual. Se entenderá además que las expresiones o términos deben interpretarse como que tienen significados que son consecuentes con sus significados en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las expresiones o términos para explicar mejor la invención.

45 La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones a modo de ejemplo particulares únicamente y no pretende ser limitativa de la presente invención. Los términos de una forma singular pueden incluir formas plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

50 En la presente memoria descriptiva, debe entenderse que los términos “incluir”, “comprender” o “tener” pretenden especificar la presencia de características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos mencionados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos.

55 En la presente memoria descriptiva, un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) puede definirse como el diámetro de partícula correspondiente al 50 % de la acumulación de volumen en una curva de distribución de diámetro de partícula de una partícula. El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) puede medirse, por ejemplo, mediante un método de difracción láser. El método de difracción láser permite generalmente la medición de un diámetro de partícula desde una región submicrométrica hasta varios milímetros, de modo que pueden obtenerse resultados de alta reproducibilidad y alta resolución.

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

60 <Batería secundaria>

La presente invención se refiere a una batería secundaria, y más específicamente, a una batería secundaria de litio tal como se define en la reivindicación 1.

65 La batería secundaria de la presente invención incluye un electrodo negativo que tiene una capa de material activo

de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo, un electrodo positivo que está orientado hacia el electrodo negativo y que tiene una capa de material activo de electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y un electrolito, en el que el material activo de electrodo negativo incluye un material activo a base de silicio y una razón N/P calculada mediante la ecuación 1 a continuación es de 1,92 a 2,60.

[Ecuación 1]

Razón N/P = capacidad de descarga por área unitaria de electrodo negativo/capacidad de descarga por área unitaria de electrodo positivo,

En la presente invención, la batería secundaria tiene una razón N/P de 1,92 a 2. 60 calculada mediante la ecuación 1 anterior.

En la presente invención, la "capacidad de descarga por área unitaria" significa la capacidad de descarga por área unitaria en el primer ciclo de un electrodo negativo o un electrodo positivo.

La capacidad de descarga por área unitaria del electrodo negativo puede obtenerse mediante el siguiente método. Específicamente, una muestra de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo y un contraelectrodo (por ejemplo, un electrodo de metal de litio) que está orientado hacia la muestra de electrodo negativo se usan para fabricar una semicelda. La capacidad de descarga medida cargando y descargando la semicelda se dividió entre el peso del material activo de electrodo negativo para obtener la "capacidad de descarga de la muestra de electrodo negativo por peso unitario del material activo de electrodo negativo". Un electrodo negativo que incluye el mismo material activo de electrodo negativo que el material activo de electrodo negativo usado en la semicelda y un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo se usan para fabricar una batería secundaria. La "capacidad de descarga de la muestra de electrodo negativo por peso unitario del material activo de electrodo negativo" se multiplica por el peso del material activo de electrodo negativo incluido en la batería secundaria, y luego se divide entre el área del electrodo negativo incluido en la batería secundaria para obtener la capacidad de descarga por área unitaria del electrodo negativo.

La capacidad de descarga por área unitaria del electrodo positivo puede obtenerse mediante el siguiente método. Específicamente, una muestra de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo y un contraelectrodo (por ejemplo, un electrodo de metal de litio) que está orientado hacia la muestra de electrodo positivo se usan para fabricar una semicelda. La capacidad de descarga medida cargando y descargando la semicelda se dividió entre el peso del material activo de electrodo positivo para obtener la "capacidad de descarga de la muestra de electrodo positivo por peso unitario del material activo de electrodo positivo". Un electrodo positivo que incluye el mismo material activo de electrodo positivo que el material activo de electrodo positivo usado en la semicelda y un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo se usan para fabricar una batería secundaria. La "capacidad de descarga de la muestra de electrodo positivo por peso unitario del material activo de electrodo positivo" se multiplica por el peso del material activo de electrodo positivo incluido en la batería secundaria, y luego se divide entre el área del electrodo positivo incluido en la batería secundaria para obtener la capacidad de descarga por área unitaria del electrodo positivo.

En una batería secundaria típica, se diseña una razón N/P teniendo en cuenta el equilibrio de capacidad entre un electrodo positivo y un electrodo negativo. Por ejemplo, la razón N/P puede diseñarse para ser de aproximadamente 1,1 a 1,3. Sin embargo, cuando se aplica un material activo a base de silicio a un electrodo negativo para la batería secundaria típica descrita anteriormente, teóricamente, se intercalará completamente el litio de un electrodo positivo en todo el material activo a base de silicio presente en el electrodo negativo, de modo que puede intensificarse de ese modo el problema de expansión de volumen del material activo a base de silicio.

Sin embargo, la batería secundaria de la presente invención usa un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo que contiene un material activo a base de silicio, y la razón de la capacidad de descarga entre un electrodo positivo y el electrodo negativo se controla para que sea de 1,92 a 2,60. En el caso de la batería secundaria de la presente invención, la capacidad de descarga del electrodo negativo se diseña mayor hasta un determinado nivel que la capacidad de descarga del electrodo positivo, y cuando se inyecta litio desde el electrodo positivo en el electrodo negativo, puede reducirse la razón del litio con respecto a los materiales activos a base de silicio totales en el electrodo negativo. Por tanto, la batería secundaria de la presente invención reduce el uso de la razón de un material activo a base de silicio en un electrodo negativo hasta un determinado nivel y, por consiguiente, puede minimizar, en el nivel de toda la batería, el deterioro de las propiedades de vida útil deterioración debido a la expansión de volumen en el electrodo negativo.

Además, la batería secundaria de la presente invención ajusta la razón N/P hasta un determinado nivel y, por tanto, puede minimizar el deterioro de las propiedades de vida útil de la batería debido a la expansión de volumen descrita anteriormente, y al mismo tiempo, puede implementar una batería secundaria que tiene altas densidad de energía, propiedades de tasa y propiedades de capacidad debido a un material activo a base de silicio.

- 5 Cuando la razón N/P es de menos de 1,92, la razón de uso del material activo a base de silicio se aumenta cuando se intercala litio en el electrodo negativo, y se vuelve excesiva la influencia de la expansión de volumen provocada por la carga del material activo a base de silicio y la contracción provocada por la descarga del mismo en la batería secundaria. Además, a medida que disminuye el grado de contacto entre materiales activos según la expansión/contracción del material activo, se producen de ese modo problemas de cortocircuito eléctrico, aumento de la resistencia debido a la desconexión de una red conductora, y la precipitación de litio, lo que puede provocar un deterioro del rendimiento en cuanto a las propiedades de vida útil y las propiedades de tasa. Cuando la razón N/P es mayor de 2,60, no es preferible porque el electrodo negativo se vuelve excesivamente grueso en comparación con el electrodo positivo a medida que aumenta la cantidad de carga del electrodo negativo, aumentando de ese modo la distancia entre la capa de material activo de electrodo negativo y el colector de corriente, provocando que se reduzca la conductividad eléctrica y que se deterioren las propiedades de vida útil de la batería, y puesto que la carga y el grosor del electrodo negativo se vuelven excesivamente grandes, puede deteriorarse la densidad de energía.
- 10
- 15 La razón N/P puede ser preferiblemente de 1,98 a 2,45, más preferiblemente desde 1,98 hasta 2,16. Cuando en el intervalo anterior, el equilibrio de capacidad del electrodo negativo y el electrodo positivo pueden controlarse de manera óptima mientras que se minimiza la influencia de la expansión/contracción de volumen del material activo a base de silicio en la batería. Además, el grosor de la capa de material activo de electrodo negativo puede ajustarse a un nivel deseado para mejorar las propiedades de vida útil y la densidad de energía de la batería hasta un nivel requerido.
- 20
- El electrodo negativo incluye una capa de material activo de electrodo negativo que tiene un material activo de electrodo negativo. Además, el material activo de electrodo negativo incluye un material activo a base de silicio.
- 25 El material activo a base de silicio puede incluir un compuesto representado por  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ). Puesto que el  $\text{SiO}_2$  no reacciona con iones de litio, no siendo capaz de ese modo de almacenar litio, es preferible que  $x$  esté en el intervalo anterior.
- 30 Específicamente, el material activo a base de silicio puede incluir Si. Normalmente, el Si es ventajoso porque la capacidad del mismo es aproximadamente de 2,5 a 3 veces mayor que la de un óxido de silicio (por ejemplo,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )). Sin embargo, la expansión/contracción de volumen según la carga y descarga de Si es mucho mayor que la de un óxido de silicio, de modo que no es sencillo comercializar Si. Sin embargo, en la presente invención, una razón N/P se ajusta al nivel descrito anteriormente, de modo que puede resolverse de manera eficaz el problema del deterioro de las propiedades de vida útil provocado por la expansión de volumen de un material activo a base de silicio en toda la batería secundaria, y pueden implementarse más preferiblemente las ventajas del material activo a base de silicio, tal como altas capacidad, densidad de energía, y propiedades de tasa. Más específicamente, el material activo a base de silicio puede estar compuesto principalmente por Si, o Si.
- 35
- 40 El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) del material activo a base de silicio puede ser de 1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 2  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$ , en cuanto a garantizar la estabilidad estructural del material activo durante la carga y descarga, formando de manera más uniforme una red conductora para mantener la conductividad eléctrica, o haciendo más sencillo el acceso al aglutinante para unir el material activo y el colector de corriente.
- 45 El material activo de electrodo negativo puede incluirse en la capa de material activo de electrodo negativo en una cantidad del 50 % en peso al 80 % en peso, preferiblemente del 65 % en peso al 75 % en peso, en cuanto a minimizar la influencia de la expansión/contracción de volumen del material activo a base de silicio en la batería, así como implementar suficientemente la alta capacidad del material activo a base de silicio en la batería secundaria.
- 50 La capa de material activo de electrodo negativo puede incluir además un material conductor de electrodo negativo y/o un aglutinante de electrodo negativo además del material activo de electrodo negativo.
- 55 El aglutinante de electrodo negativo puede usarse para mejorar la adhesión entre la capa de material activo de electrodo negativo y un colector de corriente de electrodo negativo que va a describirse a continuación, o para mejorar la fuerza de unión entre materiales activos a base de silicio.
- 60 Específicamente, en cuanto a mejorar adicionalmente la adhesión del electrodo negativo y conferir suficiente resistencia para la expansión/contracción de volumen de un material activo a base de silicio, el aglutinante de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho acrílico, caucho de butilo, caucho fluorado, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(ácido acrílico) (PAA), polietilenglicol (PEG), poli(acrilonitrilo) (PAN) y poli(acrilamida) (PAM).
- 65 Preferiblemente, en cuanto a tener alta resistencia mecánica, tener una excelente resistencia a la expansión/contracción de volumen de un material activo a base de silicio, y conferir una excelente flexibilidad a un aglutinante de electrodo negativo para prevenir la torsión, el doblado, y similares de un electrodo, el aglutinante de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico),

poli(ácido acrílico), poliacrilonitrilo y poli(acrilamida, preferiblemente poli(alcohol vinílico) y poli(ácido acrílico). Cuando el aglutinante de electrodo negativo incluye poli(alcohol vinílico) y poli(ácido acrílico), el poli(alcohol vinílico) y el poli(ácido acrílico) puede incluirse en el aglutinante de electrodo negativo en una razón en peso de 50:50 a 90:10, preferiblemente de 55:45 a 80:20 en cuanto a mejorar adicionalmente los efectos mencionados anteriormente.

El aglutinante de electrodo negativo puede incluir aquellos que tienen un hidrógeno en el aglutinante de electrodo negativo sustituido con Li, Na o Ca, en cuanto a facilitar la dispersión en un disolvente acuoso tal como agua cuando se prepara una suspensión para formar una capa de material activo de electrodo negativo y mejorar la fuerza de unión mediante un recubrimiento más uniforme del material activo.

El aglutinante de electrodo negativo puede incluirse en la capa de material activo de electrodo negativo en una cantidad del 10 % en peso al 30 % en peso, preferiblemente del 15 % en peso al 25 % en peso, y cuando en el intervalo anterior, el problema de la expansión de volumen de un material activo puede minimizarse mediante una unión mejor del material activo a base de silicio y al mismo tiempo, la dispersión del aglutinante de electrodo negativo puede facilitarse cuando se prepara una suspensión para formar una capa de material activo de electrodo negativo y pueden mejorarse las propiedades de recubrimiento y la estabilidad de fase de una suspensión.

El material conductor de electrodo negativo puede usarse para ayudar a y mejorar la conductividad en la batería secundaria, y no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico. Específicamente, el material conductor de electrodo negativo puede incluir grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra de metal; un tubo conductor tal como un nanotubo de carbono; fluorocarbono; polvo de metal tal como polvo de aluminio y polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; y un derivado de polifenileno, y puede incluir preferiblemente negro de carbono en cuanto a implementar una alta conductividad.

En cuanto a facilitar la dispersión del material conductor de electrodo negativo cuando se prepara una suspensión para formar una capa de material activo de electrodo negativo y mejorar adicionalmente la conductividad eléctrica, el área de superficie específica del material conductor de electrodo negativo puede ser de 80 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 100 m<sup>2</sup>/g a 150m<sup>2</sup>/g.

El material conductor de electrodo negativo puede incluirse en la capa de material activo de electrodo negativo en una cantidad del 5 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 7 % en peso al 15 % en peso, y cuando está en el intervalo anterior, es preferible en cuanto a ser capaz de formar una excelente red conductora mientras que alivia el aumento de la resistencia debido al aglutinante de electrodo negativo.

El grosor de la capa de material activo de electrodo negativo puede ser de 35 μm a 50 μm, preferiblemente de 36 μm a 40 μm, en cuanto al ajuste de la razón N/P descrita anteriormente.

El electrodo negativo puede incluir además un colector de corriente de electrodo negativo. El colector de corriente de electrodo negativo puede formarse en la capa de material activo de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Específicamente, puede usarse como colector de corriente de electrodo negativo cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, y similares.

El colector de corriente de electrodo negativo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm.

El colector de corriente de electrodo negativo puede tener irregularidades microscópicas formadas sobre la superficie del mismo para mejorar la adhesión del material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma y un cuerpo no tejido.

El electrodo negativo puede fabricarse recubriendo una suspensión de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo y, de manera selectiva, un aglutinante de electrodo negativo, un material conductor de electrodo negativo, y un disolvente para formar una suspensión de electrodo negativo sobre el colector de corriente de electrodo negativo, seguido de secado y prensado con rodillo.

El disolvente para formar una suspensión de electrodo negativo puede incluir, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agua destilada, etanol, metanol y alcohol isopropílico, preferiblemente agua destilada, en cuanto a facilitar la dispersión del material activo de electrodo negativo, el aglutinante de electrodo negativo, y/o el material conductor de electrodo negativo.

El disolvente para formar una suspensión de electrodo negativo puede incluirse en la suspensión de electrodo

negativo en una cantidad de modo que la concentración de un sólido que incluye el material activo de electrodo negativo y, de manera selectiva, el aglutinante de electrodo negativo y el material conductor de electrodo negativo sea del 15 % en peso al 45 % en peso, preferiblemente del 20 % en peso al 30 % en peso, más preferiblemente del 24 % en peso al 27 % en peso, teniendo en cuenta la viscosidad, las propiedades de recubrimiento y la dispersibilidad de la suspensión de electrodo negativo.

La densidad de energía del electrodo negativo puede ser de 493 Wh/l o mayor, preferiblemente de 500 Wh/l a 577 Wh/l. La batería secundaria de la presente invención resuelve el problema de expansión/contracción de volumen con el material activo a base de silicio a través del control de la razón N/P del intervalo descrito anteriormente, obteniendo de ese modo características de alta densidad de energía con materiales activos a base de silicio.

La porosidad del electrodo negativo es del 37 % al 45 %, más preferiblemente del 38 % al 41 %, y cuando en el intervalo anterior, puede acomodarse de manera apropiada la expansión/contracción de volumen del material activo a base de silicio, y pueden garantizarse de manera apropiada huecos en el electrodo negativo para facilitar la entrada o el movimiento del electrolito, y puesto que el grado de contacto entre materiales activos se mantiene en un nivel apropiado para garantizar una red conductora entre los materiales activos, pueden mejorarse las propiedades de vida útil y las propiedades de vida útil durante la carga a alta velocidad. Particularmente, un electrodo negativo que tiene una porosidad en el intervalo anterior puede garantizar huecos suficientes en el electrodo negativo y garantizar una red conductora entre materiales activos y, por tanto, cuando se aplica a una batería secundaria que tiene una razón N/P relativamente alta, puede implementar excelentes propiedades de salida y, por consiguiente, puede mejorar las propiedades de vida útil, especialmente las propiedades de vida útil durante la carga a alta velocidad.

En la presente memoria descriptiva, la porosidad del electrodo negativo puede calcularse mediante la ecuación 2 a continuación.

[Ecuación 2]

Porosidad del electrodo negativo (%) =  $\{1 - (\text{densidad de electrodo del electrodo negativo} / \text{densidad real del electrodo negativo})\} \times 100$

En la ecuación 2 anterior, la densidad real de un electrodo negativo es una densidad de una capa de material activo de electrodo negativo medida recogiendo el electrodo negativo a un determinado tamaño y luego prensando el electrodo negativo recogida con un equipo de prensa hasta que no cambie el grosor del electrodo negativo, y la densidad de electrodo de un electrodo negativo es la densidad de una capa de material activo de electrodo negativo medida recogiendo el electrodo negativo a un determinado tamaño.

El electrodo positivo se contrapone al electrodo negativo, e incluye una capa de material activo de electrodo positivo.

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un material activo de electrodo positivo.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de la intercalación y desintercalación reversible de litio y, específicamente, puede incluir un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, manganeso, y aluminio, y litio, preferiblemente un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye un metal de transición que contiene níquel, cobalto, y manganeso, y litio.

Más específicamente, el óxido compuesto de litio-metal de transición puede ser un óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , etc.), óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiCoO}_2$ , etc.), óxido a base de litio-níquel (por ejemplo,  $\text{LiNiO}_2$ , etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  (en donde  $0 < y < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$  (en donde  $0 < z < 2$ ), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$  (en donde  $0 < y_1 < 1$ ), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$  (en donde  $0 < y_2 < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$  (en donde  $0 < z_1 < 2$ ), etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$  (en donde  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ ,  $0 < r_1 < 1$ ,  $p+q+r_1=1$ ) o  $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$  (en donde  $0 < p_1 < 2$ ,  $0 < q_1 < 2$ ,  $0 < r_2 < 2$ ,  $p_1+q_1+r_2=2$ ), etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{A}_{s_2})\text{O}_2$  (en donde M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, y  $p_2$ ,  $q_2$ ,  $r_3$ , y  $s_2$  son cada uno una fracción atómica de elementos independientes, y  $0 < p_2 < 1$ ,  $0 < q_2 < 1$ ,  $0 < r_3 < 1$ ,  $0 < s_2 < 1$ ,  $p_2+q_2+r_3+s_2=1$ ), etc.) y similares, y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos. Entre estos, en cuanto a ser capaz de aumentar la capacidad y estabilidad de una batería, el óxido compuesto de litio-metal de transición puede ser  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , un óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ , o  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ , etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ , etc.), y similares. Cuando se considera un efecto de mejora notable según el control del tipo y la razón de contenido de elementos constituyentes que forman un óxido compuesto de litio-metal de transición, el óxido compuesto de litio-metal de transición puede ser  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ , o  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ , y similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

- 5 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en la capa de material activo de electrodo positivo en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, preferiblemente del 92 % en peso al 98,5 % en peso teniendo en cuenta que ejerza una capacidad suficiente del material activo de electrodo positivo.
- La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir además un aglutinante de electrodo positivo y/o un material conductor de electrodo positivo además del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.
- 10 El aglutinante de electrodo positivo es un componente para ayudar en la unión de un material activo, un material conductor, y similar, y la unión a un colector de corriente, y específicamente, puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, y caucho fluorado, preferiblemente poli(fluoruro de vinilideno).
- 15 El aglutinante de electrodo positivo puede incluirse en la capa de material activo de electrodo positivo en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 1,2 % en peso al 10 % en peso en cuanto a garantizar una fuerza de unión suficiente entre los componentes tales como un material activo de electrodo positivo.
- 20 El material conductor de electrodo positivo puede usarse para ayudar a y mejorar la conductividad en la batería secundaria, y no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico. Específicamente, el material conductor de electrodo positivo puede incluir grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra de metal; un tubo conductor tal como un nanotubo de carbono; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; y un derivado de polifenileno, y puede incluir preferiblemente negro de carbono en cuanto a mejorar la conductividad.
- 25 En cuanto a facilitar la dispersión del material conductor de electrodo positivo cuando se prepara una suspensión para formar una capa de material activo de electrodo positivo y mejorar adicionalmente la conductividad eléctrica, el área de superficie específica del material conductor de electrodo positivo puede ser de 80 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 100 m<sup>2</sup>/g a 150m<sup>2</sup>/g.
- 30 El material conductor de electrodo positivo puede incluirse en la capa de material activo de electrodo positivo en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 1,2 % en peso al 10 % en peso en cuanto a garantizar una conductividad eléctrica suficiente.
- 35 El grosor de la capa de material activo de electrodo positivo puede ser de 30 μm a 400 μm, preferiblemente de 50 μm a 110 μm, teniendo en cuenta el ajusta de la razón N/P descrita anteriormente, y similares.
- 40 El electrodo positivo puede incluir además un colector de corriente de electrodo positivo. Específicamente, el colector de corriente de electrodo positivo puede formarse en la capa de material activo de electrodo positivo.
- 45 El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Específicamente, puede usarse como colector de corriente de electrodo positivo cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, y similares.
- 50 El colector de corriente de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm.
- El colector de corriente de electrodo positivo puede tener irregularidades microscópicas formadas sobre la superficie del mismo para mejorar la adhesión del material activo de electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma y un cuerpo no tejido.
- 55 El electrodo positivo puede fabricarse recubriendo una suspensión de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo y, de manera selectiva, un aglutinante de electrodo positivo, un material conductor de electrodo positivo, y un disolvente para formar una suspensión de electrodo positivo en el colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado y prensado con rodillo.
- 60 El disolvente para formar una suspensión de electrodo positivo puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad de modo que se logra una viscosidad preferida cuando el material activo de electrodo positivo y, de manera selectiva, se incluyen el aglutinante, el material conductor, y similares. Por ejemplo, el disolvente para formar una suspensión de electrodo positivo puede incluirse en la suspensión de electrodo positivo en una cantidad de modo que la concentración de un sólido que incluye el material
- 65

activo de electrodo positivo y, de manera selectiva, el aglutinante y el material conductor sea del 50 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 90 % en peso.

5 La porosidad del electrodo positivo puede ser del 20 % al 35 %. La porosidad del electrodo positivo puede medirse usando el método para medir la porosidad de un electrodo negativo de la ecuación 2 descrita anteriormente.

10 En la presente invención, una razón  $d_1/d_2$  del grosor  $d_1$  de la capa de material activo de electrodo negativo con respecto al grosor  $d_2$  de la capa de material activo de electrodo positivo puede ser de 0,4 a 0,7, preferiblemente de 0,47 a 0,65, más preferiblemente de 0,48 a 0,53. La batería secundaria que tiene el intervalo de  $d_1/d_2$  descrito anteriormente puede lograr fácilmente la razón N/P descrita anteriormente y, por consiguiente, puede disminuirse la razón del material activo a base de silicio en el que se intercala litio a partir del electrodo positivo en todos los materiales activos. Por tanto, es preferible porque el deterioro en las propiedades de vida útil provocado por la expansión de volumen del material activo a base de silicio puede impedirse al nivel de toda la batería.

15 El separador es para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y para proporcionar una trayectoria de movimiento para los iones de litio. Puede usarse cualquier separador sin limitación particular siempre que sea un separador usado habitualmente en una batería secundaria. Particularmente, es preferible un separador que tenga una excelente retención de humedad de un electrolito, así como baja resistencia al movimiento de los 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 formada de fibra de vidrio que tiene un alto punto de fusión, fibra de poli(tereftalato de etileno, o similares. Además, un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico puede usarse para garantizar una resistencia al calor o resistencia mecánica, y puede usarse sen una estructura monocapa o multicapa, de manera selectiva.

20 Además, el electrolito usado en la presente invención puede ser un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito de polímero sólido, un electrolito de polímero de tipo gel, un electrolito inorgánico sólido, un electrolito inorgánico de tipo fundido, y similares, de los cuales todos pueden usarse en la fabricación de una batería secundaria, pero no se limita a los mismos.

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

35 Puede usarse cualquier disolvente orgánico sin limitación particular siempre que pueda servir como medio a través del cual pueden moverse los iones implicados en una reacción electroquímica de una batería. Específicamente, puede usarse como disolvente orgánico un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo,  $\gamma$ -butirolactona, y  $\epsilon$ -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 hidrocarburo aromático tal como benceno y fluorobenceno; un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metiletilo (MEC), 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 R-CN (donde R es un grupo hidrocarburo C2 a C20 lineal, ramificado o cíclico y puede incluir un anillo aromático con dobles enlaces o un enlace éter); amidas tales como dimetilformamida; dioxolanos tales como 1,3-dioxolano; o sulfolanos. Entre los disolventes anteriores, es preferible un disolvente a base de carbonato, y es más preferible una mezcla de un carbonato cíclico (por ejemplo, carbonato etileno o carbonato de propileno) que tiene una alta conductividad iónica y una alta constante dieléctrica, lo 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 del electrolito puede ser excelente cuando el carbonato cíclico y el carbonato de cadena se mezclan en una razón volumétrica de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9.

40 Puede usarse como sal de litio cualquier compuesto sin limitación particular siempre que pueda proporcionar iones de litio usados en una batería secundaria de litio. Específicamente, puede usarse como sal de litio  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , o similares. La sal de litio puede usarse en un intervalo de concentración de 0,1-2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está en el intervalo anterior, el electrolito tiene una conductividad y viscosidad adecuadas, presentando de ese modo excelente rendimiento, y los iones de litio pueden moverse de manera más eficaz.

50 Según un método típico para fabricar una batería secundaria, la batería secundaria puede fabricarse interponiendo un separador entre el electrodo negativo y el electrodo positivo descrito anteriormente, y luego inyectando una disolución de electrolito en la misma.

60 La batería secundaria según la presente invención es útil para dispositivos portátiles tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil y una cámara digital, y en el campo de los vehículos eléctricos tales como un vehículo eléctrico

híbrido (HEV), y en particular, puede usarse preferiblemente como componente de batería para un módulo de batería de tamaño mediano a grande. Por tanto, la presente invención también proporciona un módulo de batería de tamaño mediano a grande que incluye la batería secundaria tal como se describió anteriormente como celda unitaria.

5 Un módulo de batería de tamaño mediano a grande tal como se describió anteriormente puede aplicarse preferiblemente a una fuente de alimentación que requiere una salida alta y gran capacidad, tal como un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido y un dispositivo de almacenamiento de energía.

10 A continuación en el presente documento, se describirán con detalle ejemplos de la presente invención de modo que los expertos en la técnica pueden llevar a cabo fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede implementarse de muchas formas diferentes, y no se limita a los ejemplos expuestos en el presente documento.

## 15 Ejemplos

Ejemplo 1: Fabricación de batería secundaria

< Fabricación de electrodo negativo >

20 Se añadieron un material activo a base de silicio Si (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 3,5  $\mu\text{m}$ ), que es un material activo de electrodo negativo, negro de carbono (nombre de producto: Super C65, fabricante: Timcal), que es un material conductor de electrodo negativo, y una mezcla (peso molecular promedio en peso: aproximadamente 360.000 g/mol) en el que poli(alcohol vinílico) y poli(ácido acrílico) se mezclan en una razón en peso de 66:34, que es un aglutinante de electrodo negativo, a agua destilada, que es un disolvente para formar una suspensión de electrodo negativo, en una razón en peso de 70:10:20 para preparar una suspensión de electrodo negativo (concentración de contenido de sólidos: 25 % en peso).

30 Se recubrió la suspensión de electrodo negativo sobre una superficie de un colector de corriente de cobre (grosor: 15  $\mu\text{m}$ ), que es un colector de corriente de electrodo negativo, con una cantidad de carga de 4,28 mg/cm<sup>2</sup> (10,1 mAh/cm<sup>2</sup>), se prensó con rodillo dos veces (primer espacio entre la prensa con rodillos 0,97  $\mu\text{m}$ , segundo espacio entre la prensa con rodillos 1,19  $\mu\text{m}$ ) usando una prensa con rodillos, y luego secar en un horno de vacío a 130 °C durante 10 horas para formar una capa de material activo de electrodo negativo (grosor: 36,1  $\mu\text{m}$ ), que se preparó como electrodo negativo según el ejemplo 1 (grosor de electrodo negativo: 51,1  $\mu\text{m}$ , porosidad de electrodo negativo 40,9 %).

<Fabricación de electrodo positivo>

40 Se añadieron  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$  (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 11,5  $\mu\text{m}$ ), que es un material activo de electrodo positivo, negro de carbono (nombre de producto: Super C65, fabricante: Timcal), que es un material conductor de electrodo positivo, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), que es un aglutinante de electrodo positivo, en una razón en peso de 97:1,5:1,5 a N-metil-2-pirrolidona (NMP), que es un disolvente para formar una suspensión de electrodo positivo, para preparar una suspensión de electrodo positivo (concentración de contenido de sólidos: 78 % en peso).

45 Se recubrió la suspensión de electrodo positivo sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio (grosor: 12  $\mu\text{m}$ ), que es un colector de corriente de electrodo positivo, con una cantidad de carga de 24,71 mg/cm<sup>2</sup> (5,0 mAh/cm<sup>2</sup>), se prensó con rodillo, y luego se secó en un horno de vacío a 130 °C durante 10 horas para formar una capa de material activo de electrodo positivo (grosor: 74  $\mu\text{m}$ ), que se preparó como electrodo positivo según el ejemplo 1 (grosor de electrodo positivo: 86  $\mu\text{m}$ , porosidad 23,8 %).

<Fabricación de batería secundaria>

55 Se interpuso un separador de polietileno entre el electrodo negativo y el electrodo positivo que se fabricaron anteriormente, y se inyectó un electrolito en el mismo para fabricar una batería secundaria del ejemplo 1. Se preparó el electrolito añadiendo carbonato de vinileno en una cantidad del 3 % en peso basado en el peso total del electrolito y  $\text{LiPF}_6$ , que es una sal de litio, a una concentración de 1 M a un disolvente orgánico en el que se mezclaron carbonato de fluoroetileno (FEC) y carbonato de dietilo (DEC) en una razón volumétrica de 30:70.

60 <Medición de la razón N/P>

65 Se cortó el electrodo negativo fabricado anteriormente a un tamaño predeterminado para preparar una muestra de electrodo negativo. Se preparó un electrodo de metal de litio que tenía el mismo tamaño que la muestra de electrodo negativo, y luego se contrapuso a la muestra de electrodo negativo. Se interpuso un separador de polietileno entre la muestra de electrodo negativo y el electrodo de metal de litio, y luego se inyectó una disolución de electrolito en el

mismo para fabricar una semicelda de tipo botón. Se preparó la disolución de electrolito añadiendo  $\text{LiPF}_6$ , que es una sal de litio, a una concentración de 1 M a un disolvente orgánico en el que se mezclaron carbonato de etileno y carbonato de etilmetilo en una razón volumétrica de 50:50. La capacidad de descarga obtenida cargando/descargando la semicelda de tipo botón a 0,1 C se dividió entre el peso del material activo de electrodo negativo incluido en la muestra de electrodo negativo para obtener la capacidad de descarga de la muestra de electrodo negativo por peso unitario del material activo de electrodo negativo.

Además, se cortó el electrodo positivo fabricado anteriormente a un tamaño predeterminado para preparar una muestra de electrodo positivo. Se preparó un electrodo de metal de litio que tenía el mismo tamaño que la muestra de electrodo positivo, y luego se contrapuso a la muestra de electrodo positivo. Se interpuso un separador de polietileno entre la muestra de electrodo positivo y el electrodo de metal de litio, y luego se inyectó una disolución de electrolito en el mismo para fabricar una semicelda de tipo botón. Se preparó la disolución de electrolito añadiendo  $\text{LiPF}_6$ , que es una sal de litio, a una concentración de 1 M a un disolvente orgánico en el que se mezclaron carbonato de etileno y carbonato de etilmetilo en una razón volumétrica de 50:50. Se dividió la capacidad de descarga obtenida cargando/descargando la semicelda de tipo botón a 0,1 C por el peso del material activo de electrodo positivo incluido en la muestra de electrodo positivo para obtener la capacidad de descarga de la muestra de electrodo positivo por peso unitario del material activo de electrodo positivo.

La capacidad de descarga medida anteriormente de la muestra de electrodo negativo por peso unitario del material activo de electrodo negativo se multiplicó por el peso del material activo de electrodo negativo de la batería secundaria fabricada en el ejemplo 1, y luego se dividió entre el área del electrodo negativo para obtener la capacidad de descarga por área unitaria del electrodo negativo del ejemplo 1. Además, la capacidad de descarga de la muestra de electrodo positivo por peso unitario del material activo de electrodo positivo se multiplicó por el peso del material activo de electrodo positivo de la batería secundaria fabricada en el ejemplo 1, y luego se dividió entre el área del electrodo positivo para obtener la capacidad de descarga por área unitaria del electrodo positivo del ejemplo 1.

La capacidad de descarga por área unitaria del electrodo negativo se dividió entre la capacidad de descarga por área unitaria del electrodo positivo para obtener una razón N/P de 2,01.

Ejemplos 2 a 3 y ejemplos comparativos 1 a 4

Se fabricó una batería secundaria de cada uno de los ejemplos 2 y 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se ajustó la cantidad de carga de cada una de la suspensión de electrodo negativo y la suspensión de electrodo positivo preparadas en el ejemplo 1 tal como se muestra en la tabla 1 a continuación.

La razón N/P, la cantidad de carga, la porosidad, el grosor, y similares de la batería secundaria de cada uno de los ejemplos 2 y 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo comparativo 4a

Se fabricó una batería secundaria del ejemplo comparativo 4a de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se estableció el espacio de la prensa con rodillos durante el primer prensado con rodillos a  $0,79 \mu\text{m}$  y se estableció el espacio de la prensa con rodillos durante el segundo prensado con rodillos a  $1,11 \mu\text{m}$  en la fabricación del electrodo negativo.

En la batería secundaria del ejemplo comparativo 4a, el grosor de la capa de material activo de electrodo negativo era de  $32,5 \mu\text{m}$ , el grosor del electrodo negativo era de  $47,5 \mu\text{m}$ , y la porosidad del electrodo negativo era del 34,3 %.

Ejemplo comparativo 5a

Se fabricó una batería secundaria del ejemplo comparativo 5a de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se estableció el espacio de la prensa con rodillos durante el primer prensado con rodillos a  $1,01 \mu\text{m}$  y se estableció el espacio de la prensa con rodillos durante el segundo prensado con rodillos a  $1,76 \mu\text{m}$  en la fabricación del electrodo negativo.

En la batería secundaria del ejemplo comparativo 5a, el grosor de la capa de material activo de electrodo negativo era de  $41 \mu\text{m}$ , el grosor del electrodo negativo era de  $56 \mu\text{m}$ , y la porosidad del electrodo negativo era del 48,0 %.

Ejemplo comparativo 5

Se añadieron un material activo a base de carbono, grafito artificial (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ):  $15 \mu\text{m}$ ), que es un material activo de electrodo negativo, negro de carbono (nombre de producto: Super C65, fabricante:

5 Timcal), que es un material conductor de electrodo negativo, y una mezcla en la que se mezclan carboximetilcelulosa y caucho de estireno-butadieno en una razón en peso de 30:70, que es un aglutinante de electrodo negativo, a agua destilada, que es un disolvente para formar una suspensión de electrodo negativo, en una razón en peso de 94:2:4 para preparar una suspensión de electrodo negativo (concentración de contenido de sólidos: 48 % en peso).

10 Se recubrió la suspensión de electrodo negativo sobre una superficie de un colector de corriente de cobre (grosor: 8 µm), que es un colector de corriente de electrodo negativo, con una cantidad de carga de 29,81 mg/cm<sup>2</sup> (10,18 mAh/cm<sup>2</sup>), se prensó con rodillo, y luego se secó en un horno de vacío a 130 °C durante 10 horas para formar una capa de material activo de electrodo negativo (grosor: 192,0 µm), que se preparó como electrodo negativo según el ejemplo comparativo 5 (grosor de electrodo negativo: 200 µm, porosidad del 28,8 %).

15 Se fabricó una batería secundaria del ejemplo comparativo 5 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el electrodo negativo según el ejemplo comparativo 5.

La razón N/P, la cantidad de carga, la porosidad, el grosor, y similares de la batería secundaria del ejemplo comparativo 5 se muestran en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

20

Clasificación	Material activo de electrodo negativo	Razón N/P	Cantidad de carga		Porosidad (%)	Grosor de capa de material activo de electrodo negativo (d <sub>1</sub> , µm)	Grosor de capa de material activo de electrodo positivo (d <sub>2</sub> , µm)	d <sub>1</sub> /d <sub>2</sub>
			mg/cm <sup>2</sup>	mAh/cm <sup>2</sup>				
Ejemplo 1	Si	2,01	4,28	10,1	40,9	36,1	74,0	0,49
Ejemplo 2	Si	2,33	4,94	11,6	40,1	41,0	74,0	0,55
Ejemplo 3	Si	2,58	5,47	12,9	40,1	45,4	74,0	0,61
Ejemplo comparativo 4a	Si	2,01	4,28	10,1	34,3	32,5	74,0	0,44
Ejemplo comparativo 5a	Si	2,01	4,28	10,1	48,0	41,0	74,0	0,55
Ejemplo comparativo 1	Si	1,67	3,54	8,34	40,1	29,4	74,0	0,40
Ejemplo comparativo 2	Si	1,89	4,01	9,44	40,3	33,4	74,0	0,45
Ejemplo comparativo 3	Si	2,87	6,10	14,34	40,9	51,3	74,0	0,69
Ejemplo comparativo 4	Si	3,10	6,59	15,51	40,8	55,5	74,0	0,75
Ejemplo comparativo 5	Grafito artificial	2,04	29,81	10,18	28,8	192,0	74,0	2,59

Ejemplos experimentales

25 Ejemplo experimental 1: Evaluación de la tasa de retención de capacidad

Se evaluó la batería secundaria fabricada en cada uno de los ejemplos 1 a 3, los ejemplos comparativos 4a a 5a y los ejemplos comparativos 1 a 5 para determinar la tasa de retención de capacidad usando un dispositivo electroquímico de carga/descarga.

30 La batería secundaria 1) se cargó (carga a CC/CV a 0,1 C, punto de corte de 4,2 V, 0,05 C) y se descargó (descarga a CC a 0,1 C, punto de corte de 3,0 V), que se estableció como el primer ciclo, y 2) se cargó y se descargó desde el segundo ciclo hasta el 100° en las condiciones de carga (carga a CC/CV a 0,5 C, punto de corte de 4,2 V, 0,05 C) y descarga (descarga a CC a 0,5 C, punto de corte de 3,0 V).

35 Se evaluó la tasa de retención de capacidad mediante la ecuación 3 a continuación. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

[Ecuación 3]

Tasa de retención de capacidad (%) = {(capacidad de descarga en el 100º ciclo)/(capacidad de descarga en el 1º ciclo)} x 100

5

[Tabla 2]

	Tasa de retención de capacidad (%) en el ciclo 100
Ejemplo 1	92,2
Ejemplo 2	91,1
Ejemplo 3	90,9
Ejemplo comparativo 4a	91,2
Ejemplo comparativo 5a	90,1
Ejemplo comparativo 1	84,7
Ejemplo comparativo 2	88,9
Ejemplo comparativo 3	68,6
Ejemplo comparativo 4	66,7
Ejemplo comparativo 5	77,1

10 La batería secundaria de cada uno de los ejemplos tiene una razón N/P de 1,92 a 2,60, minimizando de ese modo la influencia de la expansión/contracción de volumen según la carga y descarga del material activo a base de silicio sobre la batería y, por tanto, tiene una tasa de retención de capacidad mucho mayor que la de la batería secundaria de cada uno de los ejemplos comparativos.

15 Ejemplo experimental 2: Evaluación de la vida útil con carga a alta velocidad

15

Se evaluó la batería secundaria fabricada en cada uno de los ejemplos 1 a 3, los ejemplos comparativos 4a a 5a y los ejemplos comparativos 1 a 5 para determinar la tasa de retención de capacidad durante la carga a alta velocidad, usando un dispositivo electroquímico de carga/descarga. La batería secundaria 1) se cargó (carga a CC/CV a 0,1 C, punto de corte de 4,2 V, 0,05 C) y se descargó (descarga a CC a 0,1 C, punto de corte de 3,0 V), que se estableció como el primer ciclo, y 2) se cargó y se descargó desde el segundo ciclo hasta el 100º en las condiciones de carga (carga a CC/CV a 2,0 C, punto de corte de 4,2 V, 0,05 C) y descarga (descarga a CC a 0,5 C, punto de corte de 3,0 V).

20

25 Se evaluó la tasa de retención de capacidad mediante la ecuación 4 a continuación. Los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación.

25

[Ecuación 4]

Tasa de retención de capacidad (%) = {(capacidad de descarga en el 100º ciclo)/(capacidad de descarga en el 1º ciclo)} x 100

30

[Tabla 3]

	Tasa de retención de capacidad (%) en el ciclo 100
Ejemplo 1	89,8
Ejemplo 2	80,4
Ejemplo 3	72,1
Ejemplo comparativo 4a	78,5
Ejemplo comparativo 5a	82,4
Ejemplo comparativo 1	43,2
Ejemplo comparativo 2	73,8
Ejemplo comparativo 3	67,6
Ejemplo comparativo 4	57,3

Ejemplo comparativo 5	5,7
-----------------------	-----

5 La batería secundaria de cada uno de los ejemplos tiene una razón N/P de 1,92 a 2,60, minimizando de ese modo la influencia de la expansión/contracción de volumen según la carga y descarga del material activo a base de silicio sobre la batería y, por tanto, tiene una tasa de retención de capacidad a alta velocidad mucho mayor que la de la batería secundaria de cada uno de los ejemplos comparativos.

Ejemplo experimental 3: Evaluación de densidad de energía

10 Se cargó y se descargó una vez la batería secundaria fabricada en cada uno de los ejemplos 1 a 3, los ejemplos comparativos 4a a 5a y los ejemplos comparativos 1 a 5 en las siguientes condiciones, y se obtuvo la capacidad de descarga (unidad: Wh) de la batería secundaria.

15 En este momento, se midió el grosor de la batería secundaria después de la carga, y el grosor de la batería secundaria obtenida anteriormente se multiplicó por el área de la batería secundaria para obtener el volumen (unidad: litro (l)) de la batería secundaria.

20 La capacidad de descarga de la batería secundaria obtenida anteriormente se dividió entre el volumen de la batería secundaria para calcular la densidad de energía (unidad: Wh/l). Los resultados se muestran en la tabla 4 a continuación.

<Condiciones de carga y descarga>

Carga: carga a CC/CV, 0,33 C, punto de corte a 4,2 V, 5 %. Descarga: descarga a CC, 0,33 C, 3,2 V

25 [Tabla 4]

	Densidad de energía (Wh/l)
Ejemplo 1	568
Ejemplo 2	534
Ejemplo 3	507
Ejemplo 4	580
Ejemplo 5	537
Ejemplo comparativo 1	630
Ejemplo comparativo 2	587
Ejemplo comparativo 3	475
Ejemplo comparativo 4	452
Ejemplo comparativo 5	398

30 Haciendo referencia a la tabla 4, puede observarse que la batería secundaria de cada uno de los ejemplos muestra un nivel deseable de densidad de energía. Aunque la batería secundaria de cada uno de los ejemplos comparativos 1 y 2 muestra una densidad de energía igual o superior a la de la batería secundaria de cada uno de los ejemplos, puede observarse que la tasa de retención de capacidad por ciclo y la tasa de retención de capacidad por ciclo durante la carga a alta velocidad son significativamente inferiores tal como se describió anteriormente. En el caso de los ejemplos comparativos 3 a 5, puede observarse que las propiedades de vida útil, así como la densidad de energía no son deseables.

35

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria que comprende:
- 5 un electrodo negativo que incluye una capa de material activo de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo;
- un electrodo positivo que está orientado hacia el electrodo negativo y que incluye una capa de material activo de electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo;
- 10 un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y
- un electrolito, en la que:
- 15 el material activo de electrodo negativo incluye un material activo a base de silicio;
- una razón N/P calculada mediante la ecuación 1 a continuación es de 1,92 a 2,60,
- [Ecuación 1]
- 20 Razón N/P = capacidad de descarga por área unitaria de electrodo negativo/capacidad de descarga por área unitaria de electrodo positivo, tal como se determina en la descripción, y
- una porosidad del electrodo negativo calculada mediante la ecuación 2 a continuación es del 37 % al 45 %,
- 25 [Ecuación 2]
- Porosidad del electrodo negativo (%) =  $\{1 - (\text{densidad de electrodo del electrodo negativo} / \text{densidad real del electrodo negativo})\} \times 100$ , tal como se determina en la descripción.
- 30 2. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que el material activo a base de silicio comprende un compuesto representado por  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ).
3. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que el material activo a base de silicio contiene Si.
- 35 4. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que la razón N/P es de 1,98 a 2,45.
5. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que el grosor de la capa de material activo de electrodo negativo es de 35  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ .
- 40 6. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que:
- la capa de material activo de electrodo negativo comprende además un material conductor de electrodo negativo y un aglutinante de electrodo negativo;
- 45 el material activo de electrodo negativo se incluye en la capa de material activo de electrodo negativo en una cantidad del 50 % en peso al 80 % en peso;
- el material conductor de electrodo negativo se incluye en la capa de material activo de electrodo negativo en una cantidad del 5 % en peso al 20 % en peso; y
- 50 el aglutinante de electrodo negativo se incluye en la capa de material activo de electrodo negativo en una cantidad del 10 % en peso al 30 % en peso.
- 55 7. Batería secundaria según la reivindicación 6, en la que el aglutinante de electrodo negativo comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho acrílico, caucho de butilo, caucho fluorado, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, poli(ácido acrílico), polietilenglicol, poli(acrilonitrilo) y poli(acrilamida).
- 60 8. Batería secundaria según la reivindicación 1, en la que:
- el material activo de electrodo positivo incluye un óxido compuesto de litio-metal de transición,
- 65 en la que el óxido compuesto de litio-metal de transición incluye al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, manganeso, y aluminio, y litio.

9. Bateria secundaria según la reivindicación 1, en la que la razón  $d_1/d_2$  de un grosor  $d_1$  de la capa de material activo de electrodo negativo con respecto a un grosor  $d_2$  de la capa de material activo de electrodo positivo es de 0,4 a 0,7.