

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 690**

51 Int. Cl.:

H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
C01B 32/21 (2007.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2020** **PCT/KR2020/000835**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2020** **WO20149685**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2020** **E 20741909 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2024** **EP 3863082**

54 Título: **Método para fabricar un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, electrodo negativo para una batería secundaria, y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

18.01.2019 KR 20190006690

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

CHOI, HEE WON;
KIM, JE YOUNG;
WOO, SANG WOOK y
PIAO, LI LIN

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 2 998 690 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

Método para fabricar un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, electrodo negativo para una batería secundaria, y batería secundaria de litio que comprende el mismo

[Campo técnico]

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud se basa en y reivindica el beneficio de prioridad a la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0006690, presentada el 18 de enero de 2019 en la Oficina de Propiedad Intelectual de Corea.

Campo técnico

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

[Antecedentes de la técnica]

A medida que aumenta el precio de las fuentes de energía debido al agotamiento de los combustibles fósiles y aumenta enormemente la preocupación por la contaminación medioambiental, una fuente de energía alternativa respetuosa con el medioambiente se convierte en un factor esencial para la vida futura.

En particular, a medida que aumentan el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, se aumenta rápidamente la demanda de una batería secundaria como fuente de energía alternativa respetuosa con el medioambiente.

En la batería secundaria, originalmente se usaba un metal de litio como electrodo negativo, pero como el cortocircuito de la batería debido a la formación de dendritas y un riesgo de explosión de la misma se volvieron problemáticos, ha surgido el uso de un material activo a base de carbono que permite la intercalación y desintercalación de iones de litio y mantiene las propiedades estructurales y eléctricas.

Como material activo a base de carbono, se han aplicado materiales a base de carbono en diversas formas tales como grafito artificial, grafito natural y carbono duro, y entre estos, se usa más ampliamente un material activo a base de grafito que puede garantizar las características de vida útil de una batería secundaria de litio debido a una excelente reversibilidad. Dado que el material activo a base de grafito tiene una baja tensión de descarga de -0,2 V con respecto al litio, una batería que usa el material activo a base de grafito puede representar una alta tensión de descarga de 3,6 V y, por tanto, proporciona muchas ventajas en cuanto a densidad de energía de una batería de litio.

Entre estos, particularmente, el grafito natural representa altas características de salida y capacidad en relación con otros materiales activos a base de carbono, pero el grafito natural está sometido a tensión mecánica debido a su baja resistencia mecánica durante la laminación del electrodo y, por tanto, se fortalece una reacción secundaria con una disolución de electrolito y pueden deteriorarse las características de vida útil.

Por consiguiente, actualmente se necesita el desarrollo de grafito natural que pueda minimizar la tensión mecánica durante la laminación del electrodo para impedir la aparición de una reacción secundaria con una disolución de electrolito y un fenómeno de hinchamiento y mejorar las características de vida útil.

La patente japonesa con n.º de registro 4403327 divulga un polvo de grafito para un electrodo negativo para una batería secundaria de iones de litio, pero no se ha sugerido una alternativa a los problemas anteriores.

[Documento de la técnica relacionada]

[Documento de patente]

Patente japonesa con n.º de registro 4403327, documentos JP2016111021 y JP2016136517.

[Divulgación de la invención]

[Problema técnico]

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria que puede mejorar el rendimiento de salida de un electrodo negativo e impedir una reacción secundaria con una disolución de electrolito y un fenómeno de hinchamiento para tener excelentes características de vida útil.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo negativo para una batería secundaria descrito anteriormente.

Todavía otro aspecto de la presente invención proporciona un método de producción de un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, siendo el método capaz de producir un material activo de electrodo negativo que tiene una distribución de tamaño de partícula relativamente uniforme, mejorar el rendimiento de salida de un electrodo negativo, e impedir una reacción secundaria con una disolución de electrolito y un fenómeno de hinchamiento para mejorar las características de vida útil.

[Solución técnica]

Según la presente invención, un electrodo negativo para una batería secundaria incluye: un colector de corriente de electrodo negativo; y una capa de material activo de electrodo negativo presente sobre el colector de corriente de electrodo negativo, en el que la capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, en el que el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria incluye grafito natural, y tiene una esfericidad de 0,58 a 1, una densidad de compactación de 1,08 g/cm³ a 1,32 g/cm³, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 8 μm a 16 μm , y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de 16 μm a 19 μm ,

en el que $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ es una diferencia entre un diámetro de partícula máximo $D_{\text{máx}}$ y un diámetro de partícula mínimo $D_{\text{mín}}$ en una distribución de tamaño de partícula.

Según otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, una batería secundaria de litio incluye: el electrodo negativo para una batería secundaria descrito anteriormente; un electrodo positivo orientado hacia el electrodo negativo para una batería secundaria; un separador interpuesto entre el electrodo negativo para una batería secundaria y el electrodo positivo; y un electrolito.

Según la presente invención, un método de producción de un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria incluye ajustar una distribución de tamaño de partícula de una materia prima de grafito natural escamoso; granular la materia prima de grafito natural escamoso que tiene una distribución de tamaño de partícula ajustada para producir grafito natural granulado; y ajustar una distribución de tamaño de partícula del grafito natural granulado, en el que el material activo de electrodo negativo incluye el grafito natural, y tiene una esfericidad de 0,58 a 1, una densidad de compactación de 1,08 g/cm³ a 1,32 g/cm³, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 8 μm a 16 μm , y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de 16 μm a 19 μm ,

siendo $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ una diferencia entre un diámetro de partícula máximo $D_{\text{máx}}$ y un diámetro de partícula mínimo $D_{\text{mín}}$ en una distribución de tamaño de partícula.

[Efectos ventajosos]

El electrodo negativo para una batería secundaria de la presente invención incluye un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria que incluye grafito natural y que tiene una esfericidad, una densidad de compactación y un valor de $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ en intervalos específicos. Por consiguiente, el electrodo negativo puede tener una mayor densidad, de modo que puede mejorarse el rendimiento de salida y, simultáneamente, puede minimizarse la tensión mecánica a la que está sometido el material activo de electrodo negativo durante la laminación del electrodo, y puede minimizarse un área de reacción con una disolución de electrolito, de modo que pueden impedirse la producción de fases y la aparición de un fenómeno de hinchamiento y, por tanto, puede esperarse un excelente rendimiento de vida útil.

[Mejor modo de llevar a cabo la invención]

Los términos y las expresiones usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como un significado general o de diccionario, sino que deben interpretarse como un significado y conceptos que cumplen con las ideas técnicas de la presente invención basándose en un principio de que los inventores pueden definir apropiadamente los conceptos de términos con el fin de describir sus propias invenciones en el mejor modo.

Los términos usados en la presente memoria descriptiva se usan únicamente con el fin de describir realizaciones a modo de ejemplo en lugar de limitar la presente invención. Se pretende que las formas en singular incluyan las formas en plural a menos que se indique contextualmente lo contrario.

Debe entenderse que los términos "comprender", "proporcionar" o "tener", usados en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos constitutivos, o una combinación de los mismos, puestos en práctica, pero no excluyen la posibilidad de presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, elementos constitutivos, o una combinación de los mismos.

En la presente memoria descriptiva, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede definirse como un diámetro de partícula correspondiente a un volumen acumulado del 50 % en una curva de distribución de tamaño de partícula de las partículas. El diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede medirse usando, por ejemplo, un método de difracción láser. Mediante el método de difracción láser, puede medirse un diámetro de partícula aproximadamente desde un intervalo submicrométrico hasta varios milímetros, y pueden obtenerse resultados de alta reproducibilidad y alta resolución.

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

<Electrodo negativo para una batería secundaria>

La presente invención se refiere a un electrodo negativo para una batería secundaria, y particularmente a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

Específicamente, la presente invención se refiere a un electrodo negativo para una batería secundaria que incluye: un colector de corriente de electrodo negativo; y una capa de material activo de electrodo negativo que está formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo y que incluye un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, en el que el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria incluye grafito natural, y tiene una esfericidad de 0,58 a 1, una densidad de compactación de 1,08 g/cm³ a 1,32 g/cm³, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 8 μ m a 16 μ m, y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de 16 μ m a 19 μ m, siendo $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ una diferencia entre un diámetro de partícula máximo $D_{\text{máx}}$ y un diámetro de partícula mínimo $D_{\text{mín}}$ en una distribución de tamaño de partícula.

El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar ningún cambio químico de una batería secundaria de litio. Por ejemplo, como colector de corriente de electrodo negativo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, y similares.

El colector de corriente de electrodo negativo puede tener irregularidades finas formadas sobre la superficie del mismo para fortalecer la fuerza de unión al material activo de electrodo negativo, y puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma, y un cuerpo de material textil no tejido.

El colector de corriente de electrodo negativo generalmente puede tener un grosor de 3 μ m a 500 μ m.

La capa de material activo de electrodo negativo se forma sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

La capa de material activo de electrodo negativo incluye el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria.

El material activo de electrodo negativo para una batería secundaria incluye grafito natural. Dado que el grafito natural representa mayores características de salida y capacidad que otro material activo a base de carbono, cuando se usa un material activo de electrodo negativo que incluye el grafito natural, pueden implementarse excelentes características de salida y excelentes características de capacidad. Sin embargo, el grafito natural tiene muchos poros internos, que se obstruyen durante la laminación del electrodo, se somete a mucha tensión mecánica, y forma una película de pasivación (película de SEI) severamente durante la carga/descarga para tener un rendimiento de hinchamiento por ciclo deficiente, en comparación con el grafito artificial o similares.

Por tanto, los presentes inventores repitieron estudios con el fin de resolver los problemas del material activo de electrodo negativo que incluye grafito natural tal como se describió anteriormente y, como resultado, hallaron que la esfericidad, la densidad de compactación y la distribución de tamaño de partícula de un material activo de electrodo negativo que incluye grafito natural se controlan a intervalos específicos, mejorando de ese modo las características de laminación de modo que puede implementarse una porosidad deseada incluso en el caso de laminación con una presión de laminado relativamente baja, minimizando de ese modo la rotura de partículas durante la laminación, y puede disminuirse eficazmente el área de reacción con una disolución de electrolito para mejorar drásticamente las características de hinchamiento por ciclo.

Específicamente, el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de la presente invención tiene una esfericidad de 0,58 a 1, una densidad de compactación de 1,08 g/cm³ a 1,32 g/cm³, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 8 μ m a 16 μ m, y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de 16 μ m a 19 μ m, siendo $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ una diferencia entre un diámetro de partícula máximo $D_{\text{máx}}$ y un diámetro de partícula mínimo $D_{\text{mín}}$ en una distribución de tamaño de partícula.

Específicamente, la esfericidad del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria puede ser de 0,58 a 1, y preferiblemente de 0,76 a 1. Cuando la esfericidad es menor de 0,58, es difícil que el electrodo negativo tenga una mayor densidad y se disminuye la resistencia adhesiva del electrodo de modo que pueden deteriorarse

las características de vida útil, lo que, por tanto, no se prefiere.

La esfericidad puede definirse como un valor obtenido dividiendo la circunferencia de un círculo que tiene la misma área que una imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria entre el perímetro de la imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria. Específicamente, la esfericidad puede definirse mediante la siguiente ecuación 1:

[Ecuación 1]

Esfericidad = (circunferencia de un círculo que tiene la misma área que una imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria)/(perímetro de la imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria).

La esfericidad puede medirse usando un analizador de forma de partícula, por ejemplo, Sysmex FPIA3000 (fabricado por Mavern). La esfericidad según la presente invención puede definirse como un valor promedio para la esfericidad de 10 partículas seleccionadas arbitrariamente del material activo de electrodo negativo.

Mientras tanto, la densidad de compactación del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria es de 1,08 g/cm³ a 1,32 g/cm³, preferiblemente de 1,16 g/cm³ a 1,24 g/cm³. Cuando la densidad de compactación es menor de 1,08 g/cm³, es difícil que el electrodo negativo tenga una mayor densidad y se disminuye la resistencia adhesiva del electrodo de modo que pueden deteriorarse las características de vida útil, y cuando la densidad de compactación es mayor de 1,32 g/cm³, pueden disminuirse las características de salida, lo que, por tanto, no se prefiere.

La densidad de compactación puede medirse llenando un recipiente con el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, midiendo el volumen final obtenido haciendo vibrar el recipiente un número específico de veces, y calculando la densidad aparente basándose en el volumen final.

Además, el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de la presente invención puede tener, en una distribución de tamaño de partícula, $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de 16 μm a 19 μm, preferiblemente de 17 μm a 18,5 μm, siendo $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ una diferencia entre un diámetro de partícula máximo $D_{\text{máx}}$ y un diámetro de partícula mínimo $D_{\text{mín}}$.

Cuando $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ del material activo de electrodo negativo es menor de 16 μm, pueden eliminarse excesivamente el polvo fino que tiene una influencia positiva sobre las características de salida y la resistencia adhesiva del electrodo para deteriorar las características de salida y las características de vida útil. Cuando $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ es mayor de 19 μm, la uniformidad del tamaño de partícula no es buena, y cuando el material activo de electrodo negativo se usa en el electrodo negativo, puede no disminuirse suficientemente un área de reacción con una disolución de electrolito, de modo que el efecto de mejorar las características de hinchamiento es insignificante.

Cuando $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ en la distribución de tamaño de partícula del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de la presente invención se ajusta al intervalo anterior, el tamaño de partícula puede uniformizarse a un nivel apropiado y, por ejemplo, puede formarse un gráfico de distribución de tamaño de partícula más estrecho. Por consiguiente, cuando se usa el material activo de electrodo negativo, puede formarse un electrodo negativo que tiene una mayor densidad, de modo que puede esperarse una mejora de las características de salida, y el electrodo negativo puede formarse en un grosor relativamente pequeño para minimizar el procedimiento de laminación del electrodo y minimizar un área de reacción con una disolución de electrolito y, por tanto, pueden impedirse a un nivel excelente la producción de gases y un fenómeno de hinchamiento cuando se hace funcionar el electrodo negativo.

Además, el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria puede incluir además una capa de recubrimiento de carbono formada sobre el grafito natural.

Dado que la capa de recubrimiento de carbono puede mejorar la resistencia mecánica del grafito natural y, por tanto, mejorar la estabilidad estructural del material activo, puede mejorarse la resistencia a la tensión mecánica a la que se somete el grafito natural durante la laminación y puede mejorarse adicionalmente el efecto de impedir una reacción secundaria con una disolución de electrolito.

La capa de recubrimiento de carbono puede incluirse a del 3,5 % en peso al 8 % en peso, preferiblemente del 4 % en peso al 6 % en peso basándose en el peso total del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, y dentro del intervalo, puede mejorarse adicionalmente la resistencia mecánica y puede no aumentarse excesivamente la resistencia a la transferencia de litio, lo que, por tanto, se prefiere en cuanto a la implementación de las características de salida.

La capa de recubrimiento de carbono puede formarse proporcionando uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en brea de alquitrán de hulla, rayón y una resina a base de poliacrilonitrilo, o precursores de los materiales, sobre la superficie de las partículas de grafito natural, y luego descomponiendo térmicamente el/los

material(es). Preferiblemente, la capa de recubrimiento de carbono incluye carbono blando, que puede mediante procedimientos de cocción y descomposición térmica de la brea de alquitrán de hulla. El procedimiento de tratamiento térmico para formar la capa de recubrimiento de carbono puede llevarse a cabo en un intervalo de temperatura de 1.000 °C a 4.000 °C en cuanto a formar una capa de recubrimiento de carbono uniforme e impedir la formación excesiva de la capa de recubrimiento de carbono.

El diámetro de partícula promedio (D_{50}) del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de la presente invención puede ser de 8 μm a 16 μm , preferiblemente de 10 μm a 14 μm , y cuando se usa un material activo de electrodo negativo que tiene el diámetro de partícula promedio en tal intervalo en un electrodo positivo, puede disminuirse el área de reacción con una disolución de electrolito y, por tanto, puede maximizarse el efecto de impedir una reacción secundaria con una disolución de electrolito.

$D_{\text{máx}}$, $D_{\text{mín}}$, el diámetro de partícula promedio (D_{50}), y similares, pueden medirse analizando una distribución de tamaño de partícula del material activo de electrodo negativo. La distribución de tamaño de partícula puede analizarse usando un dispositivo de medición de distribución de tamaño de partícula tal como Mastersizer2000 (fabricado por Malvern).

El material activo de electrodo negativo de la presente invención tal como se describió anteriormente puede producirse, por ejemplo, mediante un método de producción que incluye: ajustar una distribución de tamaño de partícula de una materia prima de grafito natural escamoso; granular la materia prima de grafito natural escamoso que tiene una distribución de tamaño de partícula ajustada; y ajustar la distribución de tamaño de partícula del grafito natural granulado.

En primer lugar, se prepara una materia prima de grafito natural escamoso que es la materia prima del material activo de electrodo negativo de la presente invención, y se eliminan el polvo fino y el polvo grueso para ajustar la distribución de tamaño de partícula de la materia prima de grafito natural escamoso. En este caso, la distribución de tamaño de partícula de la materia prima de grafito natural escamoso puede ajustarse mediante un método de ajustar una distribución de tamaño de partícula de las partículas, que se conoce bien en la técnica, por ejemplo, filtración. Por ejemplo, puede ajustarse la granularidad de la materia prima de grafito natural escamoso de modo que, aproximadamente, el diámetro de partícula promedio es de 100 nm a 400 nm, preferiblemente de 200 nm a 300 nm, y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ es de 150 nm a 400 nm, preferiblemente de 150 nm a 300 nm, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Cuando se realiza una etapa de ajustar la distribución de tamaño de partícula de la materia prima de grafito escamoso que es la materia prima, puede producirse grafito natural que tiene una distribución de tamaño de partícula relativamente uniforme en la etapa de granulación descrita más adelante.

A continuación, se mezcla la materia prima de grafito natural escamoso que tiene una distribución de tamaño de partícula ajustada con una brea aglutinante y se aglomera.

La brea aglutinante se añade para facilitar la aglomeración de la materia prima de grafito natural escamoso, y puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en breas a base de petróleo y breas a base de hulla.

La materia prima de grafito natural escamoso y la brea aglutinante pueden mezclarse en una razón en peso de 85:15 a 99:1, preferiblemente de 90:10 a 97:3.

La granulación de la materia prima de grafito natural escamoso y la brea aglutinante puede realizarse a de 2.000 °C a 3.000 °C, preferiblemente de 2.200 °C a 2.800 °C, para una granulación sin problemas entre las mismas.

La granulación de la materia prima de grafito natural escamoso y la brea aglutinante puede realizarse mientras se hace girar la mezcla de la materia prima de grafito natural escamoso y la brea aglutinante a una velocidad de 1.000 rpm a 4.000 rpm, preferiblemente de 2.000 rpm a 3.000 rpm, para una granulación sin problemas y una aglomeración suficiente de las mismas.

La granulación de la materia prima de grafito natural escamoso y la brea aglutinante puede realizarse durante de 3 horas a 15 horas, preferiblemente de 5 horas a 10 horas, para una granulación sin problemas y una aglomeración suficiente de las mismas.

El grafito natural granulado tal como se describió anteriormente puede tener, aproximadamente, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 8 μm a 16 μm , preferiblemente de 10 μm a 14 μm , y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de 10 μm a 35 μm , preferiblemente de 14 μm a 26 μm , pero la presente invención no se limita a los mismos.

A continuación, se realiza una etapa de ajustar la distribución de tamaño de partícula del grafito natural granulado.

En este caso, la etapa de ajustar la distribución de tamaño de partícula del grafito natural granulado puede realizarse mediante un método de ajustar una distribución de tamaño de partícula de las partículas, que se conoce bien en la

técnica, tal como tamizado.

Si es necesario, puede realizarse además una etapa de formar una capa de recubrimiento de carbono sobre el grafito natural después de la etapa de ajustar la distribución de tamaño de partícula del grafito natural granulado y, por tanto, pueden mejorarse la resistencia mecánica y la estabilidad estructural del grafito natural.

La capa de recubrimiento de carbono puede formarse proporcionando uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en brea de alquitrán de hulla, rayón y una resina a base de poliacrilonitrilo, o precursores de los materiales, sobre la superficie de las partículas de grafito natural, y luego descomponiendo térmicamente el/los material(es). Preferiblemente, la capa de recubrimiento de carbono incluye carbono blando, que puede formarse mediante procedimientos de cocción y descomposición térmica de la brea de alquitrán de hulla. El procedimiento de tratamiento térmico para formar la capa de recubrimiento de carbono puede llevarse a cabo en un intervalo de temperatura de 1.000 °C a 4.000 °C en cuanto a formar una capa de recubrimiento de carbono uniforme e impedir la formación excesiva de la capa de recubrimiento de carbono.

Mientras tanto, la capa de material activo de electrodo negativo puede incluir además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en un aglutinante, un espesante y un material conductor, además del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio descrito anteriormente.

El aglutinante puede incluirse habitualmente a del 1 % en peso al 30 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo, como componente que ayuda en la unión del material conductor, el material activo, un colector de corriente de electrodo negativo, y similares.

El aglutinante puede incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), 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, un caucho fluorado, o una combinación de dos o más de los mismos.

Como espesante, pueden usarse todos los espesantes usados convencionalmente en una batería secundaria de litio, y como un ejemplo, puede usarse carboximetilcelulosa (CMC), y similares.

El espesante puede incluirse a del 1 % en peso al 30 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo.

El material conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, y puede incluirse a del 1 % en peso al 30 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo.

El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería, y por ejemplo, pueden usarse grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como una fibra de carbono o una fibra de metal; fluorocarbono; polvo de metal tal como polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos de metales conductores tales como óxido de titanio; materiales conductores tales como derivados de polifenileno, y similares. Los ejemplos específicos de materiales conductores disponibles comercialmente incluyen la serie de negro de acetileno tal como los productos de Chevron Chemical Company, negro de Denka de Denka Singapore Private Limited, y los productos de Gulf Oil Company, la serie EC de negro de Ketjen de Armac Company, Vulcan XC-72 de Cabot Company, Super P de Timcal, y similares.

La capa de material activo de electrodo negativo puede producirse mezclando el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio descrito anteriormente con al menos un aditivo seleccionado del aglutinante, el material conductor y el espesante en un disolvente para preparar una suspensión de electrodo negativo, y aplicando la suspensión de electrodo negativo sobre el colector de corriente de electrodo negativo y laminando y secando la suspensión aplicada.

El disolvente puede incluir agua o un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad a la que una suspensión que incluye el material activo de electrodo negativo y, opcionalmente, el aglutinante, el material conductor, y similares, con el disolvente tiene una viscosidad preferida. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad a la que la concentración del contenido de sólidos que incluye el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria y, opcionalmente, el aglutinante, el espesante y el material conductor es del 50 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 90 % en peso.

<Batería secundaria de litio>

Además, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo para una batería secundaria descrito anteriormente.

Específicamente, la batería secundaria de litio incluye: el electrodo negativo para una batería secundaria descrito anteriormente; un electrodo positivo orientado hacia el electrodo negativo para una batería secundaria; un separador interpuesto entre el electrodo negativo para una batería secundaria y el electrodo positivo; y un electrolito.

El electrodo positivo puede incluir un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo.

La capa de material activo de electrodo positivo el material activo positivo y, opcionalmente, un aglutinante, un material conductor.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata, o similares.

El colector de corriente de electrodo positivo generalmente puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm .

La capa de material activo de electrodo positivo se forma sobre el colector de corriente de electrodo positivo e incluye un material activo de electrodo positivo.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, y puede incluir específicamente un óxido de metal compuesto de litio que incluye uno o más metales tales como cobalto, manganeso, níquel o aluminio con litio. Más específicamente, los ejemplos del óxido de metal compuesto de litio pueden incluir óxidos a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , y similares), óxidos a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , y similares), óxidos a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , y similares), óxidos a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (en el que $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (en el que $0 < z < 2$), y similares), óxidos a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (en el que $0 < y < 1$), y similares), óxidos a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (en el que $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (en el que $0 < z < 2$), y similares), óxidos a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (en el que $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, y $p+q+r1=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (en el que $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, y $p1+q1+r2=2$), y similares), u óxidos de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{Ms}_2)\text{O}_2$ (en el que M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg, y Mo; y $p2$, $q2$, $r3$, y $s2$ son fracciones atómicas de cada elemento independiente, y $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$), y similares), y similares, y puede incluirse uno cualquiera o dos o más compuestos de los mismos. Entre estos, el óxido de metal compuesto de litio puede ser LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , un óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, y similares), o un óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, y similares), y similares, en cuanto a aumentar las características de capacidad y las características de seguridad de la batería.

El material activo de electrodo positivo puede incluirse a del 80 % en peso al 99 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir además opcionalmente al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un aglutinante y un material conductor, además del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión del material activo, el material conductor, y similares, y en la unión con el colector de corriente, y se añade habitualmente a del 1 al 30 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Los ejemplos del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros, y similares.

El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería, y por ejemplo, pueden usarse grafito; materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como una fibra de carbono o una fibra de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, aluminio y níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos de metales conductores tales como óxido de titanio; materiales conductores tales como derivados de polifenileno, y similares. Los ejemplos específicos de materiales conductores disponibles comercialmente incluyen la serie de negro de acetileno tal como los productos de Chevron Chemical Company, negro de Denka de Denka Singapore Private Limited, y los productos de Gulf Oil Company, la serie EC de negro de Ketjen de Armac Company, Vulcan XC-72 de Cabot Company, Super P de Timcal, y similares.

El material conductor puede incluirse a del 1 al 30 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material

activo de electrodo positivo.

La capa de material activo de electrodo positivo puede producirse añadiendo el material activo de electrodo positivo, y opcionalmente un aditivo que incluye el aglutinante y/o el material conductor, a un disolvente para preparar una suspensión de electrodo positivo, y aplicando la suspensión sobre el colector de corriente de electrodo positivo y laminando y secando la suspensión aplicada.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad a la que una disolución que incluye el material activo de electrodo positivo y, opcionalmente, el aglutinante, el material conductor, y similares, con el disolvente tiene una viscosidad preferida. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad a la que la concentración del contenido de sólidos que incluye el material activo de electrodo positivo y, opcionalmente, el aglutinante y el material conductor es del 50 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 90 % en peso.

En la batería secundaria de litio, el separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona un paso de transporte de iones de litio, y puede usarse cualquier separador sin particular limitación siempre que se use habitualmente como separador en una batería secundaria de litio. En particular, se prefiere un separador que tiene una baja resistencia al transporte de iones de un electrolito y una excelente capacidad de impregnación de disolución de electrolito. Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa fabricada 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 de dos o más películas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso habitual, por ejemplo, una fibra de vidrio que tiene un alto punto de fusión, un material textil no tejido fabricado de una fibra de poli(tereftalato de etileno), y similares. Además, puede usarse un separador recubierto que contiene un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia térmica o la resistencia mecánica, opcionalmente como estructura monocapa o multicapa.

Además, los ejemplos del electrolito usado en la presente invención incluyen electrolitos líquidos de base orgánica, electrolitos líquidos de base inorgánica, electrolitos poliméricos sólidos, electrolitos poliméricos de tipo gel, electrolitos inorgánicos sólidos, electrolitos inorgánicos de tipo masa fundida, y similares, que pueden usarse en la producción de la batería secundaria de litio, pero no se limitan a los mismos.

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

Como disolvente orgánico, puede usarse cualquier disolvente orgánico sin particular limitación siempre que pueda servir como medio en el que pueden moverse los iones implicados en la reacción electroquímica de una batería. Específicamente, como disolvente orgánico, pueden usarse disolventes a base de éster tales como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona y ϵ -caprolactona; disolventes a base de éter tales como dibutil éter o tetrahidrofurano; disolventes a base de cetona tales como ciclohexanona; disolventes a base de hidrocarburo aromático tales como benceno y fluorobenceno; disolventes a base de carbonato tales como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC) y carbonato de propileno (PC); disolventes a base de alcohol tales como alcohol etílico y alcohol isopropílico; nitrilos tales como R-CN (R es un grupo hidrocabonado C2 a C20 lineal, ramificado o cíclico, y puede incluir un anillo aromático con dobles enlaces o un enlace éter); amidas tales como dimetilformamida; dioxolano tal como 1,3-dioxolano; o sulfolanos, y similares. Entre estos, se prefiere un disolvente a base de carbonato, y se prefiere más una mezcla de carbonato cíclico que tiene una alta conductividad iónica y una alta constante dieléctrica para aumentar el rendimiento de carga/descarga de una batería (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, o similares) y un compuesto a base de carbonato lineal que tiene una baja viscosidad (por ejemplo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, o similares). En este caso, cuando se mezclan y usan el carbonato cíclico y el carbonato de cadena en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, el rendimiento de la disolución de electrolito puede ser excelente.

La sal de litio puede usarse sin particular limitación siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar un ion de litio usado en una batería secundaria de litio. Específicamente, como sal de litio, 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 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, o similares. Se prefiere que la concentración de la sal de litio esté en un intervalo de 0,1 M a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está dentro del intervalo, el electrolito tiene una conductividad y una viscosidad apropiadas, de modo que el electrolito puede mostrar un excelente rendimiento del electrolito y los iones de litio pueden moverse eficazmente.

Tal como se describió anteriormente, la batería secundaria según la presente invención es útil en dispositivos portátiles tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil y una cámara digital, en los campos de vehículos eléctricos tales como un vehículo híbrido eléctrico (HEV), y similares, y en particular, puede usarse preferiblemente como celda de configuración de un módulo de batería mediano-grande. Por consiguiente, la presente invención también proporciona un módulo de batería mediano-grande que incluye la batería secundaria tal como se describió anteriormente como celda unitaria.

El módulo de batería mediano-grande puede aplicarse preferiblemente a una fuente de alimentación que requiere una gran salida y una gran capacidad tal como un vehículo eléctrico, un vehículo híbrido eléctrico y un aparato de almacenamiento de energía eléctrica.

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle los ejemplos de la presente invención para que los pueda poner en práctica fácilmente un experto en la técnica a la que pertenece la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede implementarse de diversas formas diferentes y no se limita a las realizaciones proporcionadas en la presente descripción.

Ejemplos

Ejemplo 1: Producción de electrodo negativo para una batería secundaria

<Producción de material activo de electrodo positivo para una batería secundaria>

Se preparó una materia prima de grafito natural escamoso, y se eliminaron el polvo fino y el polvo grueso mediante filtración para ajustar que las partículas tuvieran un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 250 nm y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de 200 nm. Se mezclaron la materia prima de grafito natural escamoso y una brea aglutinante (brea de petróleo) en una razón en peso de 95:5, se hicieron girar a 2.500 °C a 2.500 rpm durante 8 horas, y se aglomeraron y granularon, produciendo de ese modo grafito natural granulado (diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 11 μm , $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ = 22 μm).

Se sometió el grafito natural granulado a tamizado de partículas para eliminar el polvo fino y el polvo grueso, ajustando de ese modo una distribución de tamaño de partícula. Se mezcló una brea de alquitrán de hulla con el grafito natural que tenía una distribución de tamaño de partícula ajustada, y se coció a 2.500 °C para producir un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria que tenía una capa de recubrimiento de carbono de carbono blando formada sobre el grafito natural. Se formó la capa de recubrimiento de carbono de carbono blando al 4,5 % en peso basándose en el peso total del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria.

Se midió que el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria tenía una esfericidad de 0,8, una densidad de compactación de 1,2 g/cm³, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 11 μm , y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de 17,5 μm .

<Producción de electrodo negativo para una batería secundaria>

Se mezclaron el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria producido anteriormente, Super C65 como material conductor, un caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinante y carboximetilcelulosa (CMC) como espesante en una razón en peso de 96,6:1:1,3:1,1, y se le añadió agua para preparar una suspensión de electrodo negativo.

Se aplicó la suspensión de electrodo negativo preparada anteriormente a un colector de corriente de cobre, y se secó a vacío a aproximadamente 130 °C durante 10 horas para producir un electrodo negativo para una batería secundaria del ejemplo 1. En este caso, la carga del electrodo negativo fue de 3,61 mAh/cm².

Ejemplos 2 a 7 y ejemplos comparativos 1 a 5

Se produjeron los materiales activos de electrodo negativo de los ejemplos 2 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 5 de manera similar al ejemplo 1, excepto porque se ajustaron las condiciones del procedimiento durante la retirada del polvo fino y el polvo grueso de modo que el material activo de electrodo negativo tenía esfericidad, la densidad de compactación, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ tal como se enumeran en la siguiente tabla 1. A continuación, se usaron los materiales activos de electrodo negativo producidos para producir los electrodos negativos de los ejemplos 2 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 5 de la misma manera que en el ejemplo 1.

[Tabla 1]

Clasificación	Diámetro de partícula promedio (D_{50}) (μm)	Esfericidad	Densidad de compactación	$D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ (μm)
Ejemplo 1	11	0,8	1,2	17,5
Ejemplo 2	11	1	1,2	17,5
Ejemplo 3	11	0,6	1,2	17,5
Ejemplo 4	11	0,8	1,3	17,5

Ejemplo 5	11	0,8	1,1	17,5
Ejemplo 6	11	0,8	1,2	18,8
Ejemplo 7	11	0,8	1,2	16,2
Ejemplo comparativo 1	11	0,55	1,2	17,5
Ejemplo comparativo 2	11	0,8	1,05	17,5
Ejemplo comparativo 3	11	0,8	1,35	17,5
Ejemplo comparativo 4	11	0,8	1,2	19,5
Ejemplo comparativo 5	11	0,8	1,2	15,5

Se midieron la esfericidad, la densidad de compactación, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) y $D_{m\acute{a}x}-D_{m\acute{i}n}$ de los materiales activos de electrodo negativo para una batería secundaria usados en los electrodos negativos para una batería secundaria de los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 5 de la siguiente manera.

5

(1) Esfericidad

Se midió la esfericidad del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria usado en los ejemplos y los ejemplos comparativos usando un analizador de forma de partícula (Sysmex FPIA3000, fabricado por Mavern). Se representó la esfericidad como un valor promedio para la esfericidad de 10 partículas seleccionadas arbitrariamente de los materiales activos de electrodo negativo para una batería secundaria.

10

La esfericidad se define como un valor obtenido dividiendo la circunferencia de un círculo que tiene la misma área que una imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria entre el perímetro de la imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, y se define específicamente mediante la siguiente ecuación 1:

15

[Ecuación 1]

Esfericidad = (circunferencia de un círculo que tiene la misma área que una imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria)/(perímetro de la imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria).

20

(2) Densidad de compactación

25

Puede medirse la densidad de compactación llenando un recipiente con el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, midiendo el volumen final obtenido haciendo vibrar el recipiente 2.000 veces, y calculando la densidad aparente basándose en el volumen final.

(3) Diámetro de partícula promedio (D_{50}), $D_{m\acute{a}x}-D_{m\acute{i}n}$

30

Se midieron el diámetro de partícula promedio (D_{50}) y $D_{m\acute{a}x}-D_{m\acute{i}n}$ analizando cada distribución de tamaño de partícula de los ejemplos y los ejemplos comparativos usando un dispositivo de medición de distribución de tamaño de partícula (Mastersizer 2000, fabricado por Malvern).

35

Ejemplos experimentales

<Producción de batería secundaria de litio>

Se mezclaron LiCoO_2 como material activo de electrodo positivo, Li-435 (fabricado por Denka) como material conductor, KF9700 (fabricado por Kureha) como aglutinante y BH-730H (fabricado por Zeon) en una razón en peso de 96,25:1,0:1,5:1,25, se le añadió agua para preparar una suspensión de electrodo positivo, y se aplicó la suspensión de electrodo positivo sobre una hoja de aluminio, que se secó a vacío y se laminó a aproximadamente 130 °C durante 8 horas para producir un electrodo positivo. En este caso, se produjo el electrodo positivo de modo que la carga del mismo fuera de 3,61 mAh/cm².

45

Se interpuso un separador de poliolefina entre cada uno de los electrodos negativos producidos en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 5 y el electrodo positivo, y se inyectó una disolución de electrolito, en la que se disolvió LiPF_6 1 M en un disolvente de electrolito no acuoso de carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) mezclados en una razón en volumen de 1:4, para producir baterías secundarias de litio de los ejemplos y los ejemplos comparativos.

50

Ejemplo experimental 1: Evaluación del hinchamiento

Se cargaron y descargaron las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 5 producidas anteriormente en un intervalo de carga de SOC 0 a SOC 95, con un primer ciclo de 0,1 C, un segundo ciclo de 0,2 C, y un tercer ciclo a un 30º ciclo de 0,5 C. Después de eso, se midió la razón de hinchamiento mediante la siguiente ecuación 1:

[Ecuación 1]

$$\text{Razón de hinchamiento (\%)} = \{(d_2 - d_1)/d_1\} \times 100$$

en la que d_1 es el grosor de un electrodo negativo para una batería secundaria antes de realizar un primer ciclo de carga/descarga, y d_2 es el grosor de un electrodo negativo para una batería secundaria después de realizar un 30º ciclo de carga/descarga.

[Tabla 2]

	Razón de hinchamiento (%)
Ejemplo 1	21,0
Ejemplo 2	21,3
Ejemplo 3	21,6
Ejemplo 4	22,1
Ejemplo 5	22,5
Ejemplo 6	23,8
Ejemplo 7	24,7
Ejemplo comparativo 1	32,3
Ejemplo comparativo 2	34,7
Ejemplo comparativo 3	33,2
Ejemplo comparativo 4	37,6
Ejemplo comparativo 5	38,5

Haciendo referencia a la tabla 2, los electrodos negativos para una batería secundaria y las baterías secundarias de litio que incluyen los materiales activos de electrodo negativo para una batería secundaria de los ejemplos que satisfacen los intervalos de la densidad de compactación, la esfericidad y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de la presente invención tenía una excelente resistencia a la tensión mecánica, y un área de reacción con una disolución de electrolito minimizada y, por tanto, se confirma que se impidieron la producción de gases y un fenómeno de hinchamiento a un nivel excelente durante el funcionamiento del electrodo negativo, en comparación con los ejemplos comparativos.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de la salida

Se evaluaron las características de salida de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 5 producidas anteriormente. Se evaluaron las características de salida ajustando las baterías secundarias de los ejemplos y los ejemplos comparativos a SOC 50 según un ensayo de caracterización de potencia de pulso híbrido (HPPC), y midiendo la resistencia de salida a temperatura ambiente (25 °C).

Específicamente, se cargaron y descargaron las baterías secundarias durante tres ciclos en una condición de descarga a 2,5 V y carga a 4,2 V a 0,33 C. Después de eso, se cargaron las baterías hasta 2,5 C (10 minutos), se detuvieron (30 minutos), se descargaron hasta 2,5 C (10 minutos) y se detuvieron (30 minutos), desde el estado de descargarse hasta SOC 50, y se dividió el cambio de tensión durante la carga/descarga entre la corriente aplicada para medir la resistencia de salida.

[Tabla 3]

	Resistencia de salida (ohm)
Ejemplo 1	0,85
Ejemplo 2	0,87
Ejemplo 3	0,90

Ejemplo 4	0,94
Ejemplo 5	0,97
Ejemplo 6	1,01
Ejemplo 7	1,03
Ejemplo comparativo 1	1,45
Ejemplo comparativo 2	1,42
Ejemplo comparativo 3	1,38
Ejemplo comparativo 4	1,67
Ejemplo comparativo 5	1,75

Haciendo referencia a la tabla 3, se confirma que los electrodos negativos para una batería secundaria y las baterías secundarias de litio que incluyen los materiales activos de electrodo negativo para una batería secundaria de los ejemplos que satisfacen los intervalos de la densidad de compactación, la esfericidad y $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de la presente invención tenían densidades de energía y características de salida más altas que los ejemplos comparativos.

5

REIVINDICACIONES

1. Electrodo negativo para una batería secundaria, que comprende:
5 un colector de corriente de electrodo negativo; y
una capa de material activo de electrodo negativo presente sobre el colector de corriente de electrodo negativo,
10 en el que la capa de material activo de electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo,
en el que el material activo de electrodo negativo comprende grafito natural, y tiene una esfericidad de 0,58 a 1, una densidad de compactación de 1,08 g/cm³ a 1,32 g/cm³, $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de 16 μm a 19 μm, y un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 8 μm a 16 μm, siendo D_{50} un diámetro de partícula correspondiente a un volumen acumulado del 50 % en una curva de distribución de tamaño de partícula,
15 en el que $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ es una diferencia entre un diámetro de partícula máximo $D_{\text{máx}}$ y un diámetro de partícula mínimo $D_{\text{mín}}$ en una distribución de tamaño de partícula,
20 en el que $D_{\text{máx}}$, $D_{\text{mín}}$ y D_{50} se miden analizando una distribución de tamaño de partícula del material activo de electrodo negativo usando un dispositivo de medición de distribución de tamaño de partícula, y
en el que la esfericidad se mide usando un analizador de forma de partícula y representa un valor promedio para la esfericidad de 10 partículas seleccionadas arbitrariamente del material activo de electrodo negativo, satisfaciendo la esfericidad la siguiente ecuación 1:
25 Esfericidad = (circunferencia de un círculo que tiene la misma área que una imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria)/(perímetro de la imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria).
30 2. Electrodo negativo para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria tiene la esfericidad de 0,76 a 1.
35 3. Electrodo negativo para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria tiene la densidad de compactación de 1,16 g/cm³ a 1,24 g/cm³.
40 4. Electrodo negativo para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que, en la distribución de tamaño de partícula del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ es de 17 μm a 18,5 μm.
5. Electrodo negativo para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria comprende además una capa de recubrimiento de carbono presente sobre el grafito natural.
45 6. Electrodo negativo para la batería secundaria según la reivindicación 5, en el que la capa de recubrimiento de carbono comprende carbono blando.
50 7. Electrodo negativo para la batería secundaria según la reivindicación 5, en el que el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria comprende del 3,5 % en peso al 8 % en peso de la capa de recubrimiento de carbono.
55 8. Batería secundaria de litio, que comprende:
el electrodo negativo para una batería secundaria según la reivindicación 1;
un electrodo positivo orientado hacia el electrodo negativo para una batería secundaria;
60 un separador interpuesto entre el electrodo negativo para una batería secundaria y el electrodo positivo; y
un electrolito.
9. Método de producción de un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, comprendiendo el método:
65

- ajustar una distribución de tamaño de partícula de una materia prima de grafito natural escamoso;
- granular la materia prima de grafito natural escamoso que tiene una distribución de tamaño de partícula ajustada para producir grafito natural granulado; y
- ajustar una distribución de tamaño de partícula del grafito natural granulado;
- en el que el material activo de electrodo negativo comprende grafito natural, y tiene una esfericidad de 0,58 a 1, una densidad de compactación de $1,08 \text{ g/cm}^3$ a $1,32 \text{ g/cm}^3$, $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ de $16 \mu\text{m}$ a $19 \mu\text{m}$ en una distribución de tamaño de partícula, y un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $8 \mu\text{m}$ a $16 \mu\text{m}$, siendo D_{50} un diámetro de partícula correspondiente a un volumen acumulado del 50 % en una curva de distribución de tamaño de partícula,
- en el que $D_{\text{máx}}-D_{\text{mín}}$ es una diferencia entre un diámetro de partícula máximo $D_{\text{máx}}$ y un diámetro de partícula mínimo $D_{\text{mín}}$,
- en el que $D_{\text{máx}}$, $D_{\text{mín}}$ y D_{50} se miden analizando una distribución de tamaño de partícula del material activo de electrodo negativo usando un dispositivo de medición de distribución de tamaño de partícula, y
- en el que la esfericidad se mide usando un analizador de forma de partícula y representa un valor promedio para la esfericidad de 10 partículas seleccionadas arbitrariamente del material activo de electrodo negativo, satisfaciendo la esfericidad la siguiente ecuación 1:
- Esfericidad = (circunferencia de un círculo que tiene la misma área que una imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria)/(perímetro de la imagen de proyección del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria).
10. Método de producción del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria según la reivindicación 9, que comprende además: formar una capa de recubrimiento de carbono sobre el grafito natural después de ajustar la distribución de tamaño de partícula del grafito natural granulado.