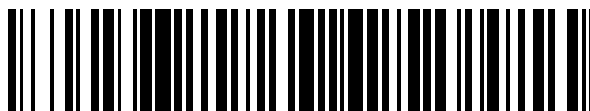


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 914**

51 Int. Cl.:

H01M 4/587 (2010.01)

C01B 32/20 (2007.01)

B02C 23/00 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2011 PCT/JP2011/064962**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12002458**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2011 E 11800920 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2590247**

54 Título: **Composición de aceite de base para material carbonoso para electrodos negativos de baterías recargables de litio-ion**

30 Prioridad:

30.06.2010 JP 2010150166

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

19.11.2019

73 Titular/es:

**JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION
(100.0%)**

**6-3, Otemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8162, JP**

72 Inventor/es:

**TANO, TAMOTSU;
OYAMA, TAKASHI;
OZAWA, HIROSHI;
OUGIYA, JUN y
SAKAMOTO, AKIO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 731 914 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

Composición de aceite de base para material carbonoso para electrodos negativos de baterías recargables de litio-ion

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de aceite de base para preparar un material carbonoso para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion capaz de conseguir una alta capacidad de carga y descarga.

Técnica antecedente

Una batería recargable de litio-ion tiene un peso más ligero y características de entrada y salida más excelentes que una batería recargable convencional tal como una batería de cadmio de níquel, una batería de hidrógeno de níquel y una batería de plomo y se ha considerado, por lo tanto, prometedora en los últimos años como una fuente de energía para un vehículo eléctrico y un vehículo híbrido. Un material carbonoso se usa como un material activo carbonoso que constituye un electrodo de una batería recargable de litio-ion y se ha estudiado exhaustivamente con el objetivo de aumentar el rendimiento de una batería recargable de litio-ion (hacer referencia a, por ejemplo, documentos de patente 1 y 2).

El material carbonoso usado como material de electrodo negativo de una batería recargable de ion-litio, en general, se clasifica más o menos en un material carbonoso a base de grafito y un material carbonoso amorfo. El material carbonoso a base de grafito tiene una ventaja de superior densidad de energía por volumen unitario en comparación con el material carbonoso amorfo. Por esta razón, el material carbonoso a base de grafito se emplea normalmente como material de electrodo negativo en una batería recargable de litio-ion para un teléfono móvil y un ordenador portátil que son compactos, pero necesitan una gran capacidad de carga y descarga. El grafito tiene una estructura en la que se han apilado de forma regular planos de redes hexagonales de átomos de carbono y durante la carga y descarga, tiene lugar el intercalado o desintercalado de iones de litio en los bordes de los planos de redes hexagonales.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de Patentes

[Documento de patente 1] Patente japonesa N.º 3056519

[Documento de patente 2] Solicitud de Patente Japonesa Examinada (JP-B) N.º. 4-24831/1992

[Documento de patente 3] Solicitud de patente europea EP 1 894 886 A1. El presente documento se refiere al uso de una composición de aceite en bruto para producir un material de carbono para electrodos de condensadores de doble capa eléctricos (EDLC). La composición de aceite en bruto comprende un 25 % en peso o más de un componente saturado y un 16 % en peso o menos de un componente de asfalteno entre el componente saturado, un componente aromático, un componente de resina y el componente de asfalteno obtenido desarrollando la composición de aceite en bruto mediante cromatografía de capa fina. La composición de aceite en bruto tiene un peso molecular promedio de 960 o menos; y la composición de aceite en bruto tiene una fracción de carbono aromático de 0,22 a 0,72. La composición de aceite en bruto se carboniza (por ejemplo, mediante coquización) para obtener una composición de carbono en bruto, que, a continuación, se activa (por ejemplo, usando un compuesto de metal alcalino) para proporcionar materiales de carbono para electrodos de EDLC.

[Documento de Patente 4] Documento JP2009117257. El documento describe una composición de aceite de base como materia prima de material de electrodo negativo de una batería recargable de litio.

Sumario de la Invención

Problema a resolver por la invención

El uso de un material carbonoso a base de grafito como el material de electrodo negativo de la batería recargable de litio-ion da como resultado un aumento en la densidad energética por volumen unitario tal como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, cuando se usa tal material carbonoso en un campo de los automóviles tal como un vehículo híbrido, hay sitio para la mejora en las características de carga y descarga de alta velocidad, en particular, características de carga de alta velocidad. Este problema se presuntamente está causado principalmente por la elevada cristalinidad del material carbonoso a base de grafito que limita la difusión de iones de litio solvatados en la capa de carbono cuando se usa para el electrodo negativo de la batería recargable de litio-ion.

Teniendo en cuenta lo anterior, se ha realizado la invención. Un objeto de la invención es proporcionar una composición de aceite de base para un material carbonoso para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion, cuya composición resulta útil para conseguir características excelentes de carga y descarga de la batería recargable de litio-ion.

Medios para solucionar el problema

Para producir una batería recargable de litio-ion que tenga una gran capacidad de carga y descarga y excelentes características de carga y descarga de alta velocidad, es necesario utilizar, como material de electrodo negativo, un material carbonoso que tenga una estructura de cristal altamente desarrollada y forme trayectorias de difusión de iones de litio solvatados de tal modo que se dispone una cantidad de trayectorias de difusión en la capa de carbono. En otras palabras, es necesario el crecimiento de un plano de capa de carbono y la formación de una mayor cantidad de planos de borde bien ordenados de carbono.

Los presentes inventores han investigado un material carbonoso que tiene una estructura de cristal excelente, mientras que prestan atención al mecanismo de formación de la estructura de cristal. Por ejemplo, se forma un coque en aguja mediante las siguientes etapas; se trata un aceite pesado a alta temperatura para provocar el craqueo térmico y la reacción de polimerización y/o condensación y se forman, de este modo, esférulas de cristales líquidos denominados "mesofase"; y, a continuación, como resultado de la coalescencia de estas esférulas, se forma un gran cristal líquido denominado "mesofase a granel" como un producto intermedio. Los presentes inventores realizaron una exhaustiva investigación sobre la influencia de una composición de aceite de base y una composición de carbono de materia prima que se va a usar para la preparación de materiales carbonosos en la estructura de cristal.

Como resultado de la investigación, los inventores han hallado que para obtener una batería recargable de litio-ion capaz de cumplir el rendimiento requerido anteriormente mencionado, es eficaz usar una composición de aceite de base que comprende una cantidad adecuada de un componente aromático que es una fracción que forma una buena mesofase a granel pero que no forma un componente isotrópico denominado "no mesógeno" que no se convierte en una mesofase durante un proceso de coquización; y una cantidad adecuada de un componente saturado capaz de formar un gas que contribuye en la formación de trayectorias de difusión de iones de litio en la capa de carbono cuando esta mesofase a granel se carboniza y solidifica mediante polimerización y/o condensación.

Aunque se piensa que el craqueo catalítico fluidizado (FCC) es inadecuado para el tratamiento de aceite residual debido a la deteriorización del catalizador y dificultad de control de la temperatura de funcionamiento, los inventores han hallado sorprendentemente como resultado de una exhaustiva investigación que un aceite de fondo de un aparato de craqueo catalítico fluidizado residual (RFCC) es adecuado como materia prima de la composición de aceite de base anteriormente mencionada.

En un aspecto, la invención se refiere a una composición de aceite de base en la preparación de un material carbonoso para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion, comprendiendo la composición un aceite de fondo de un aparato de craqueo catalítico fluidizado residual, en donde la composición de aceite de base comprende, de un componente saturado, un componente aromático, un componente de resina y un componente de asfalteno detectable mediante el desarrollo de la composición de aceite de base mediante el uso de cromatografía de capa fina, variando el componente saturado del 30 al 50 % en peso y variando el componente aromático del 50 al 70 % en peso; y tiene un peso molecular promedio en peso que varía de 400 a 600.

En otro aspecto, la invención se refiere a una composición de carbono de materia prima en la preparación de un material carbonoso para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion, obteniéndose la composición de carbono de materia prima mediante el tratamiento térmico de esta composición de aceite de base. En un aspecto adicional de la invención, también se proporciona un método de preparación de un material carbonoso para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion, que comprende las etapas de: pulverizar la composición de carbono de materia prima en un polvo de composición de carbono de materia prima que tiene un tamaño de partícula promedio no superior a 30 μm ; y carbonizar y/o grafitizar el polvo de composición de carbono de materia prima obtenida de este modo.

En aún otro aspecto adicional de la invención, también se proporciona una batería recargable de litio-ion que comprende un material de electrodo negativo que comprende el material carbonoso obtenido mediante el método anterior.

Una batería recargable de litio-ion que comprende un electrodo negativo que comprende el material carbonoso producido de la composición de aceite de base con la característica anteriormente mencionada puede conseguir características de carga y descarga de alta velocidad excelentes. Esto se supone que ocurre principalmente debido a que en el craqueo térmico y reacción de polimerización y/o condensación durante el procedimiento de coquización de la composición de aceite de base, se forma una mesofase de buena calidad y se genera una cantidad adecuada de un gas en el momento de la formación de la mesofase a granel y la solidificación, de modo que se desarrollan suficientemente trayectorias de difusión de iones de litio en la capa de carbono.

Efecto de la invención

La invención proporciona una composición de aceite de base para el material de electrodo negativo de la batería recargable de litio-ion capaz de conseguir que la batería recargable de litio-ion tenga características de carga y

descarga de alta velocidad excelentes mediante el uso de un aceite de fondo de aparato de craqueo catalítico fluidizado residual como materia prima y mediante la regulación adecuada de la formación de la composición de aceite de base de partida.

- 5 En particular, en la invención, la composición de aceite de base puede optimizarse como la material de electrodo negativo para la batería recargable de litio-ion regulando de forma adecuada la composición del aceite de base en una etapa de inicio. Por lo tanto, la regulación de la composición se puede realizar con facilidad.

Modo de llevar a cabo la invención

- 10 La presente invención se describirá detalladamente en lo sucesivo en el presente documento.

La relación de composición de los componentes individuales de la composición de aceite de base se determina usando el método de TLC-FID. En el método de TLC-FID, se separa una muestra en cuatro componentes, es decir, un componente saturado, un componente aromático, un componente de resina y un componente de asfalto mediante el uso de cromatografía de capa fina (TLC); a continuación, se detecta cada componente usando un detector de ionización de la llama (FID); y el porcentaje de la cantidad de cada componente con respecto a la cantidad total de todos los componentes se define como la relación de composición de cada componente.

20 En primer lugar, $0,2\text{ g} \pm 0,01\text{ g}$ de la muestra se disuelven en 10 ml de tolueno para preparar una solución de muestra. El extremo inferior (la posición de 0,5 cm del soporte de vástago) de un vástago de capa fina de gel de sílice (Chromarod) cocido de antemano se salpica con 1 μl de la solución utilizando una microjeringa, seguido por secado con un secador o similar. A continuación, con diez Chromarod como un conjunto, se revela la muestra mediante el uso de disolventes de revelado. Como los disolventes de revelado, se usa hexano en una primera cámara de revelado, hexano/tolueno (20:80 en volumen) en una segunda cámara de revelado y diclorometano/metanol (95:5 en volumen) en una tercera cámara de revelado. El componente saturado se eluye y revela en la primera cámara de revelado mediante el uso de hexano como el disolvente. El componente aromático se eluye y revela en la segunda cámara de revelado mediante el uso de hexano/tolueno como el disolvente después del primer revelado. Los Chromarod después del revelado se cargan en un instrumento de medición (por ejemplo, "IATROSCAN MK-5", nombre comercial; producto de Dia-latron (actual Mitsubishi Kagaku Iatron, Inc.)) para medir la cantidad de cada componente. Se añaden las cantidades de todos los componentes para obtener la cantidad total de todos los componentes.

35 De acuerdo con la invención, la composición de aceite de base comprende, basándose en el contenido total (100 % en peso) de un componente saturado, un componente aromático, un componente de resina y un componente de asfalto detectable mediante el desarrollo de la composición de aceite de base mediante el uso de una cromatografía de capa fina, el componente saturado del 30 al 50 % en peso, preferentemente del 35 al 45 % en peso.

40 El componente saturado comprendido de forma adecuada por la composición de aceite de base es eficaz para orientar cristales en una dirección uniaxial cuando se produce la solidificación de una mesofase en el procedimiento de producción de coque. El componente saturado de menos del 30 % en peso no es preferente puesto que la mesofase no puede orientarse suficientemente en una dirección uniaxial y la textura se vuelve aleatoria. El componente saturado de más del 50 % en peso, por otra parte, genera demasiado gas, lo cual tiende a actuar para alterar la orientación de una mesofase a granel. En este caso, los planos de las capas de carbono no se disponen bien tampoco en el procedimiento de carbonización y/o grafitización, haciendo imposible la incorporación de muchos iones de litio en el momento de carga. Esto lleva a una disminución en la capacidad de carga. Tal contenido excesivo no es, por lo tanto, preferente.

50 De acuerdo con la invención, la composición de aceite de base tiene, basándose en el contenido total (100 % en peso) de un componente saturado, un componente aromático, un componente de resina y un componente de asfalto detectable mediante el desarrollo de la composición de aceite de base mediante el uso de una cromatografía de capa fina, el componente aromático del 50 al 70 % en peso, preferentemente del 45 al 65 % en peso.

55 El intervalo anteriormente mencionado de contenido es indispensable para la formación y crecimiento de buenas mesofases. El componente aromático de menos del 50 % en peso disminuye extremadamente el rendimiento de coque obtenido que procede de la composición de aceite de base. El componente aromático de más del 70 % en peso, por otra parte, genera drásticamente una cantidad de mesofases en la matriz durante el procedimiento de producción de coque. En este caso, se produce la coalescencia de mesofases en lugar de un único crecimiento de la misma, que deforma la textura del coque, llevando a planos mal dispuestos de capa de carbono también en los procedimientos de carbonización y grafitización posteriores a la misma. El uso de tal material para un electrodo negativo no es preferente puesto que limita la cantidad de iones de litio incorporados en la batería, lo que lleva a una reducción en la capacidad de carga.

65 De acuerdo con la invención, de un componente saturado, un componente aromático, un componente de resina y un

componente de asfalteno, 100 % en peso en total, detectable por el desarrollo de la composición de aceite de materia prima usando cromatografía de capa fina, el contenido del componente de resina y el contenido del componente de asfalteno no están particularmente limitados siempre y cuando el contenido del componente saturado y el componente aromático entren dentro de los intervalos anteriormente mencionados, respectivamente.

5 El peso molecular promedio de la composición de aceite de base se mide mediante el método de equilibrio de presión de vapor. El esbozo del método es del siguiente modo: se colocan dos termistores en un vapor saturado de un disolvente mantenido a una temperatura predeterminada y se suelta una solución de muestra sobre uno de los
10 termistores y el disolvente solo se suelta sobre el otro termistor. En este momento, la solución de muestra tiene una presión de vapor inferior a la del disolvente solo de modo que el vapor de la atmósfera alrededor del termistor se condensa sobre la solución de muestra. El calor latente liberado en este momento aumenta la temperatura y esta diferencia de temperatura se determina como la diferencia de tensión (ΔV) del termistor. La concentración molar de la muestra en una solución de muestra se determina, entonces, basándose en una curva de calibración de la
15 relación entre la concentración molar y la diferencia de tensión (ΔV) obtenida de antemano usando una muestra de referencia que tiene un peso molecular conocido. De este modo, se calcula el peso molecular promedio. En la invención, se usa ciclohexano como el disolvente y n-cetano (peso molecular: 226,4) se usa como la muestra de referencia.

20 De acuerdo con la invención, el peso molecular promedio de la composición de aceite de base entra, preferentemente, dentro de un intervalo de 400 a 600. Este intervalo es indispensable para la adecuada formación y crecimiento de mesofases. Cuando el peso molecular promedio supera 600, se forman mesofases en una etapa temprana en el procedimiento de producción de coque. Antes del crecimiento, el coque avanza y se obtiene coque que tiene una textura pequeña denominado coque en mosaico. Los planos de capa de carbono de tal coque no crecen incluso después de su carbonización y grafitización, de modo que planos de bordes altamente reactivos
25 muestran un marcado aumento. El uso de tal material para un electrodo negativo no es preferente puesto que se genera gas debido a la reacción entre la solución de electrolitos y planos de borde del carbono. La composición de aceite de base que tiene un peso molecular promedio por debajo de 400, por otra parte, no es industrialmente adecuado puesto que reduce en el rendimiento de coque.

30 De acuerdo con la invención, la composición de aceite de base usa un aceite de fondo de aparato de craqueo catalítico fluidizado residual (RFCC) para aceite pesado procedente de petróleo. El tratamiento de aceite residual mediante el uso de craqueo catalítico fluidizado (FCC) mismo se ha considerado inadecuado debido al deterioro en el catalizador o dificultad en el control de la temperatura de funcionamiento. Sin embargo, de acuerdo con la invención, el aceite de fondo del aparato de craqueo catalítico fluidizado residual (RFCC), que está implicado en el
35 craqueo catalítico fluidizado (FCC) de un aceite residual, se puede usar preferentemente.

El aparato de craqueo catalítico fluidizado residual (RFCC) es un aparato de craqueo catalítico de lecho fluidizado en el que un aceite residual (resto atmosférico o similar) se usa como aceite de base y provoca, selectivamente, una
40 reacción de craqueo mediante el uso de un catalizador para obtener gasolina de FCC de alto octanaje. Ejemplos del aceite de fondo del aparato de craqueo catalítico fluidizado residual incluye aceites de fondo producidos mediante el cambio de la relación de peso de un catalizador a un aceite residual tal como resto atmosférico dentro del intervalo de 6 a 8 a una temperatura de salida de reactor (ROT) de 510 a 540 °C.

45 De acuerdo con la invención, la composición de aceite de base comprende, al menos, el aceite de fondo del aparato de craqueo catalítico fluidizado residual, pero puede comprender adicionalmente otro aceite si es necesario.

50 Cuando el aceite de fondo del aparato de craqueo catalítico fluidizado residual comprende los componentes saturados y aromáticos en los intervalos dados y tiene el peso molecular promedio dado, la composición de aceite de base puede contener el aceite de fondo solo. Como alternativa, el aceite de fondo del aparato de craqueo catalítico fluidizado residual puede usarse en combinación con al menos un aceite seleccionado del grupo que consiste en un aceite de fondo de aparato de craqueo catalítico fluidizado (FCC), un resto de vacío (VR) de una unidad de destilación al vacío, un aceite de destilación de una unidad de destilación al vacío, un aceite desulfurizado y desasfaltado y un alquitrán que es un compuesto aromático.

55 El aceite de fondo del aparato de craqueo catalítico fluidizado es un aceite de fondo de aparato de lecho fluidizado para el craqueo catalítico fluidizado en el que se usa aceite de gas al vacío como aceite de base y tiene lugar selectivamente una reacción de craqueo usando un catalizador para proporcionar gasolina de FCC de alto octanaje. El resto de vacío (VR) de una unidad de destilación al vacío es un aceite de fondo de la unidad de destilación al vacío obtenido mediante el tratamiento de un aceite en bruto en una unidad de destilación atmosférica para obtener
60 un gas, aceite ligero y un resto atmosférico y, a continuación, mediante el tratamiento del resto atmosférico resultante, por ejemplo, a una temperatura de salida de horno de calentamiento que varía de 320 a 360 °C con presión reducida de 10 a 30 Torr. El aceite de destilación de una unidad de destilación al vacío se obtiene mediante el tratamiento del resto atmosférico anteriormente mencionado a una temperatura de salida de horno de calentamiento que varía de 320 a 360 °C en presión reducida de 10 a 30 Torr. El aceite desulfurizado y desasfaltado
65 se obtiene, por ejemplo, mediante el tratamiento de un aceite tal como un aceite residual de destilación al vacío en un aparato de desasfaltado por disolvente que usa, como disolvente, propano, butano, pentano o una mezcla de los

misimos para retirar el contenido de asfalteno del aceite y, a continuaci3n, desulfurizando el aceite desasfaltado resultante (DAO) para reducir su contenido de azufre a preferentemente del 0,05 a 0,40 % en peso.

El aceite anteriormente descrito puede mezclarse, opcionalmente, para producir una composici3n de aceite de base que cumpla las condiciones especificadas en la invenci3n. Por ejemplo, despu3s de mezclarse opcionalmente, se toman muestras de una porci3n de la mezcla resultante y una composici3n de aceite de base que cumple las condiciones especificadas en la invenci3n se somete a la posterior etapa de carbonizaci3n, mientras que un aceite de base que no cumple las condiciones se ajusta de nuevo y solo se proporciona el aceite de base que cumple las condiciones especificadas en la invenci3n para la posterior etapa de carbonizaci3n.

De acuerdo con la invenci3n, la composici3n de aceite de base comprende el aceite de fondo de aparato de craqueo catal3tico fluidizado residual en una cantidad de preferentemente del 10 al 100 % en peso, m3s preferentemente, del 20 al 90 % en peso de la composici3n de aceite de base.

No hace falta mencionar que la composici3n de aceite de base est3 preferentemente libre de impurezas tales como azufre y metales lo m3ximo posible.

La composici3n de aceite de base que cumple las condiciones especificadas producida de este modo se trata con calor (por ejemplo, someti3ndola a tratamiento de coquizaci3n) para obtener una composici3n de carbono de materia prima. La composici3n resultante se comete a pulverizaci3n y una clasificaci3n opcional y, a continuaci3n, se carboniza y/o grafitiza para obtener un material carbonoso para un electrodo negativo de una bater3a recargable de litio-ion.

La composici3n de aceite de base que cumple las condiciones especificadas se somete a tratamiento de coquizaci3n de un modo convencionalmente conocido. Por ejemplo, la composici3n de aceite de base se somete a tratamiento de coquizaci3n en una autoclave con presi3n (por ejemplo 1 MPa) a una temperatura de aproximadamente 450 a 550 °C durante varias horas para obtener una composici3n de carbono de materia prima. De acuerdo con la invenci3n, la composici3n de aceite de base es grafitizable de modo que en el procedimiento de coquizaci3n, los arom3ticos polic3clicos condensados formados por la reacci3n de craqueo t3rmico se apilan en capas para convertirse en carbono de materia prima que comprende cristalitos de carbono tipo grafito. En particular, en la invenci3n, estos cristalitos de carbono tipo grafito est3n comprendidos preferentemente por la composici3n de carbono de materia prima. Los cristalitos tipo grafito se refieren a agregados de los arom3ticos polic3clicos condensados en forma de red hexagonal determinados mediante difracci3n de rayos X.

La etapa de pulverizaci3n del carbono de materia prima se lleva a cabo de un modo conocido. El tama1o de part3cula promedio es preferentemente de 30 μm o menos, m3s preferentemente de 5 a 30 μm. Esto se debe a que el tama1o de part3cula com3n y preferentemente usado de un material carbonoso para un electrodo negativo de una bater3a recargable de litio-ion es de 30 μm o menos. La raz3n esencial de por qu3 el tama1o de part3cula se especifica es que despu3s de la pulverizaci3n y una clasificaci3n opcional de la composici3n de carbono de materia prima, no se requiere pulverizaci3n hasta que se carboniza y/o grafitiza y se usa como material carbonoso de un electrodo negativo de una bater3a recargable de litio-ion. El tama1o de part3cula promedio se basa en la medici3n que usa un analizador de distribuci3n de tama1o de part3culas por difracci3n l3ser.

La composici3n de carbono de materia prima se carboniza y/o grafitiza para producir un material carbonoso para un electrodo negativo de una bater3a recargable de litio-ion.

La etapa de carbonizaci3n no est3 particularmente limitada y, por ejemplo, la composici3n de carbono de materia prima se calcina a desde 1.000 a 1.500 °C en un horno rotativo, horno de cuba o similares para obtener coque calcinado.

La etapa de grafitizaci3n no est3 particularmente limitada y, por ejemplo, el coque calcinado se trata a desde 2.200 a 2.850 °C en un horno Acheson o similar.

A continuaci3n, se explicar3 un m3todo de producci3n de un electrodo negativo de una bater3a recargable de litio-ion usando material carbonoso y la bater3a recargable de litio-ion.

El m3todo de producci3n de un electrodo negativo de una bater3a recargable de ion-litio incluye, aunque no particularmente limitado a, moldeado por presi3n de una mezcla que comprende el material carbonoso de acuerdo con la invenci3n, un aglutinante, un adyuvante conductor opcional y un disolvente org3nico opcional. Como alternativa, un electrodo negativo de una bater3a recargable de litio-ion puede producirse amasando el material carbonoso, un aglutinante, un adyuvante conductor y similar en un disolvente org3nico para obtener una suspensi3n, aplicando la suspensi3n en un colector y, a continuaci3n, sec3ndola.

Ejemplos del aglutinante incluyen fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno y SBR (caucho de butadieno-estireno). La cantidad de aglutinante es de forma adecuada del 1 al 30 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 3 al 20 % en peso, basado en el 100 en peso del material carbonoso.

Ejemplos del adyuvante conductor incluyen negro de carbono, grafito, negro de acetileno, óxido de indio-estaño que muestra conductividad y polímeros conductores tales como polianilina, politiofeno y polifenilenvinileno. La cantidad del adyuvante conductor es preferentemente del 1 al 15 % en peso basándose en el 100 % en peso del material carbonoso.

5

Ejemplos del disolvente orgánicos incluyen dimetilformamida, N-metilpirrolidona, isopropanol y tolueno.

10

El material carbonoso, el aglutinante, un adyuvante conductor opcional y un disolvente orgánico opcional puede mezclarse mediante el uso de aparatos conocidos tales como una amasadora de tipo rosca, una mezcladora de cinta, una mezcladora universal o una mezcladora planetaria. La mezcla obtenida de este modo se conforma o moldea, a continuación, mediante rodillos o prensado. La presión con rodillos o prensado es preferentemente de aproximadamente 100 a 300 MPa.

15

El material y la forma del colector no están particularmente limitados. Por ejemplo, se puede usar un colector obtenido mediante la conformación de aluminio, cobre, níquel, titanio, acero inoxidable o material similar en una hoja, hoja perforada o malla en forma de bandas. Un material poroso tal como un metal poroso (espuma de metal) o papel de carbono también se puede usar como el colector.

20

Ejemplos del método de aplicación de la suspensión de material de electrodo negativo al colector incluyen, aunque no particularmente limitados a, métodos conocidos tales como impresión por máscara de metal, recubrimiento electrostático, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por rodillos, con cuchillas rascadoras, recubrimiento por grabado y serigrafía. Después de la aplicación, se lleva a cabo, opcionalmente, tratamiento con rodillos con una prensa plana, rodillo de calandra o similares.

25

Asimismo, la integración del colector con la suspensión obtenida en la forma de una lámina, microgránulos o similares puede llevarse a cabo de un modo conocido usando, por ejemplo, un rodillo, una prensa o una combinación de los mismos.

30

De acuerdo con la invención, la batería recargable de litio-ion puede obtenerse, por ejemplo, colocando el electrodo negativo de la batería recargable de litio-ion formada de un modo descrito anteriormente y un electrodo positivo para enfrentarlas entre sí mediante un separador y vertiendo una solución de electrolitos.

35

Un material activo a usar para el electrodo positivo no está particularmente limitado. Por ejemplo, se puede usar un compuesto de metal, óxido de metal, sulfuro de metal o un material polimérico conductor capaz de dopar o intercalar iones de litio. Ejemplos incluyen cobaltato de litio (LiCoO_2), niquelato de litio (LiNiO_2), manganato de litio (LiMnO_2), óxidos complejos de ellos ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ en donde $X+Y+Z=1$), espinelo de manganeso de litio (LiMn_2O_4), V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 , MnO_2 , TiO_2 , MoV_2O_8 , TiS_2 , V_2S_5 , VS_2 , MoS_2 , MoS_3 , Cr_3O_8 , Cr_2O_5 , LiMPO_4 de tipo olivina (M:Co, Ni, Mn, Fe), polímeros conductores tales como poliacetileno, polianilina, polipirrol, politiofeno y poliaceno, carbono poroso y mezclas de estos materiales.

40

Como separador, por ejemplo, se puede usar tejido no tejido, tela o película microporosa que comprende principalmente una poliolefina tal como polietileno o polipropileno, así como combinaciones de los mismos. No es necesario usar un separador cuando un electrodo positivo y un electrodo negativo no están en contacto directo entre sí en una batería recargable de litio-ion para ser fabricada.

45

Como la solución de electrolitos y el electrolito usado en la batería recargable de litio, se puede usar una solución de electrolitos orgánica, un electrolito sólido inorgánico conocido o un electrolito sólido polimérico conocido. La solución de electrolitos orgánicos es preferente desde el punto de vista de conductividad eléctrica.

50

Ejemplos de la solución de electrolitos orgánicos incluyen un disolvente orgánico, por ejemplo, éter tal como dibutil éter, etilenglicol monometil éter, etilenglicol dmonoetil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monometil éter y etilenglicol fenil éter; amida tal como N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, N-etilformamida, N,N-dietilformamida, N-metilacetamida, N,N-dimetilacetamida, N-etilacetamida y N,N-dietilacetamida; un compuesto que contiene azufre tal como dimetil sulfóxido y sulfolano; dialquil cetona tal como metil etil cetona y metil isobutil cetona; éter cíclico tal como tetrahidrofurano y 2-metoxitetrahidrofurano; carbonato tal como carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de metil etilo, carbonato de propileno y carbonato de vinileno; γ -butirolactona; N-metilpirrolidona; acetonitrilo; y nitrometano. De estos, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de metil etilo, carbonato de propileno, carbonato de vinileno, γ -butirolactona, dietoxietano, sulfóxido de dimetilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano y similares son preferentes, siendo particularmente preferente un disolvente no acuoso a base de carbonato tal como carbonato de etileno y carbonato de propileno. El disolvente se puede usar solo o en combinación de dos o más disolventes.

60

Como un soluto (electrolito) para el disolvente, se puede usar una sal de litio. Ejemplos de la sal de litio incluyen LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCl , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 y $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

65

Ejemplos del electrolito sólido polimérico incluyen un derivado de óxido de polietileno y un polímero que contiene el

derivado, un derivado de óxido de polipropileno y un polímero que contiene el derivado, un polímero de éster de ácido fosfórico y un derivado de policarbonato y un polímero que contiene el derivado.

5 No hay absolutamente ninguna limitación en la selección de miembros que sean distintos a los descritos anteriormente pero que sea necesarios para constituir la batería.

10 De acuerdo con la invención, la estructura de una batería recargable de litio-ion que comprende, como el material de electrodo negativo de la misma, el material carbonoso, no está particularmente limitada. Es normal en la práctica común enrollar un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador opcional de un modo en espiral plana para formar una grupo de placas polares enrolladas o apilarlos en una forma de placa plana para formar un grupo de placas polares apiladas; y, a continuación, encerrar el grupo de placas polares en una envoltura exterior. Se usa una batería recargable de litio-ion, por ejemplo, como pila de papel, una pila de botón, una pila de moneda, una pila apilada, una pila cilíndrica o similares.

15 La batería recargable de litio-ion que comprende el electrodo negativo que comprende el material carbonoso de acuerdo con la invención es superior en características de carga y descarga de alta velocidad con respecto a una batería recargable de litio-ion que comprende el material carbonoso convencional, y se puede usar, por ejemplo, en un automóvil, más específicamente, un vehículo híbrido, un vehículo híbrido con enchufe o un vehículo eléctrico.

20 Ejemplos

La invención se describirá a continuación en el presente documento basándose en Ejemplos y Ejemplos comparativos. Sin embargo, no debe interpretarse como que la invención está limitada a o por los siguientes Ejemplos.

25 <Ejemplos 1 a 8 y Ejemplos Comparativos 1 a 12>

(1) Preparación de un material carbonoso para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion

30 Se prepararon composiciones de aceite de base mezclando diversos aceites pesados. Más específicamente, las composiciones de aceite de base de los Ejemplos 1 a 8 se prepararon mezclando un aceite de fondo del aparato de craqueo catalítico fluidizado residual, un aceite de fondo de aparato de craqueo catalítico fluidizado y un aceite desulfurizado y desasfaltado como se muestran en la Tabla 1. Las composiciones de aceite de base de los Ejemplos comparativos 1 a 12 se prepararon mezclando un alquitrán de nafta, un aceite de destilación pesado procedente de petróleo y un aceite residual de destilación al vacío del Medio Oriente. El peso molecular promedio (PM) de cada composición de aceite de base y el contenido del componente saturado y componente aromático determinado por cromatografía de capa fina se muestra en las Tablas 2 y 3.

[Tabla 1]

(% en peso: % en peso)			
composición de aceite de base	aceite de base de RFCC	aceite de base de FCC	aceite desulfurizado y desasfaltado
Ejemplo 1	50	0	50
Ejemplo 2	50	20	30
Ejemplo 3	50	30	20
Ejemplo 4	50	40	10
Ejemplo 5	50	10	40
Ejemplo 6	50	50	0
Ejemplo 7	40	60	0
Ejemplo 8	90	10	0

40 Cada una de las composiciones de aceite de base se trató con calor en un aparato de autoclave con presión de 0,7 Mpa a 500 °C durante 3 horas para obtener coque en bruto. El coque en bruto obtenido de este modo se calcinó a 1.000 °C durante una hora en coque calcinado (coque de aguja). El coque calcinado resultante se grafitizó a 2.400 °C durante 5 minutos para obtener un material carbonoso para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion.

(2) Evaluación de carga y descarga de materiales de electrodo negativo

(a) Formación de electrodo negativo

50 Se preparó una suspensión mezclando partículas finales del material carbonoso para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion como una sustancia activa, negro de acetileno (AB) como material conductor y fluoruro

de polivinilideno (PVDF) como aglutinante a una relación de peso de 80:10:10 en N-metil-2-pirrolidona. La suspensión resultante se aplicó sobre una hoja de cobre, se secó sobre una placa caliente durante 10 minutos y se prensó usando una prensa con rodillos.

5 (b) Fabricación de una batería para ser evaluada

Se fabricó una batería usando la composición anteriormente mencionada (30 x 50 mm) como electrodo negativo, níquelato de litio (30 x 50 mm) como electrodo positivo, una solución mezclada de carbonato de etileno (EC) y carbonato de metil etilo (MEC) que tiene una relación de peso de EC/MEC=3/7 y soluto: LiPF_6 (1 M de concentración molar en volumen) como una solución de electrolitos y una película microporosa de polietileno como separador.

(c) Evaluación de características de tasa de carga y descarga de alta velocidad

Los resultados de medición de características de carga y descarga de alta velocidad de las baterías fabricadas de este modo se muestran en las Tablas 2 y 3. Esta evaluación se realizó a una tasa de 10C.

La utilización (%) se determinó dividiendo la capacidad de carga y descarga a 10C por la capacidad de carga y descarga a 1C.

20 Como se muestra en las Tablas 2 y 3, las baterías recargables de litio-ion que comprenden, como electrodos negativos, los materiales carbonosos preparados de las composiciones de aceite de base obtenidas en los Ejemplos 1 a 9 fueron superiores en tanto capacidad de carga como de descarga con un buen equilibrio con carga de alta velocidad y condiciones de descarga (10C) con respecto a las que comprenden, como electrodo negativo, los materiales carbonosos preparados de las composiciones de aceite de base obtenidas en los Ejemplos comparativos 1 a 14.

[Tabla 2]

	composición de aceite de base			rendimiento de batería (10C)			
	componente saturado (% en peso)	componente aromático (% en peso)	peso molecular promedio	capacidad de carga (mAh)	utilización (%)	capacidad de descarga (mAh)	utilización (%)
Ejemplo 1	50	50	585	14,7	79,5	15,1	71,4
Ejemplo 2	44	56	521	15,4	81,7	15,5	82,7
Ejemplo 3	41	59	489	15,8	83,0	15,6	82,2
Ejemplo 4	38	62	457	14,9	77,1	15,2	82,0
Ejemplo 5	47	53	553	15,3	82,1	15,6	81,6
Ejemplo 6	35	65	425	15,1	78,9	15,1	82,2
Ejemplo 7	36	64	410	15,7	82,2	15,8	80,7
Ejemplo 8	31	69	485	15,3	82,4	15,5	82,6

[Tabla 3]

	composición de aceite de base			rendimiento de batería (10C)			
	componente saturado (% en peso)	componente aromático (% en peso)	Peso molecular promedio	capacidad de carga (mAh)	utilización (%)	capacidad de descarga (mAh)	utilización (%)
Ej. Comp. 1	35	52	630	12,9	75,0	12,7	75,2
Ej. Comp. 2	38	47	675	12,5	74,6	12,6	74,6
Ej. Comp. 3	37	63	280	12,8	75,1	12,8	74,6

ES 2 731 914 T3

(continuación)

	composición de aceite de base			rendimiento de batería (10C)			
	componente saturado (% en peso)	componente aromático (% en peso)	Peso molecular promedio	capacidad de carga (mAh)	utilización (%)	capacidad de descarga (mAh)	utilización (%)
Ej. Comp. 4	34	62	356	12,7	74,4	12,9	75,1
Ej. Comp. 5	26	70	330	12,5	74,1	12,6	74,4
Ej. Comp. 6	45	39	715	12,1	73,5	12,2	60,1
Ej. Comp. 7	55	31	700	8,8	56,6	9,1	58,9
Ej. Comp. 8	24	73	350	11,0	71,4	11,5	70,7
Ej. Comp. 9	29	70	299	12,5	74,3	12,3	73,7
Ej. Comp.10	51	46	423	11,7	63,4	11,9	62,9
Ej. Comp.11	59	30	625	8,9	50,1	9,1	58,6
Ej. Comp.12	46	33	850	7,4	49,5	7,7	50,2
Ej. Comp.13	28	54	885	8,5	52,5	9,1	60,6
Ej. Comp.14	21	67	520	8,7	51,6	7,9	58,4

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de aceite de base en la preparación de un material activo para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion, siendo el material activo un material carbonoso, comprendiendo la composición un aceite de fondo de un aparato de craqueo catalítico fluidizado residual, en donde la composición comprende un componente saturado, un componente aromático, un componente de resina y un componente de asfalto detectable mediante el desarrollo de la composición mediante el uso de cromatografía de capa fina, variando el componente saturado del 30 al 50 % en peso y variando el componente aromático del 50 al 70 % en peso; y tiene un peso molecular promedio en peso que varía de 400 a 600.
2. Uso de una composición de carbono de materia prima en la preparación de un material activo para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion, siendo el material activo un material carbonoso y, obteniéndose la composición de carbono de materia prima sometiendo la composición de aceite de base de la reivindicación 1 a tratamiento de coquización a 450 a 550 °C.
3. Uso de una composición de carbono de materia prima de la reivindicación 2, comprendiendo dicha composición un cristalito de carbono que es un agregado de aromáticos policíclicos condensados en forma de red hexagonal como se determina mediante difracción de rayos X.
4. Un método de preparación de un material activo para un electrodo negativo de una batería recargable de litio-ion, siendo el material activo un material carbonoso, comprendiendo el método al menos las etapas de:
pulverizar la composición de carbono de materia prima como se reivindica en la reivindicación 2 o 3 en un polvo de composición de carbono de materia prima que tiene un tamaño de partícula promedio de 30 µm o menos; y carbonizar el polvo de composición de materia prima a desde 1.000 a 1.500 °C y/o grafitizar el polvo de composición de carbono de materia prima a desde 2.200 a 2.850 °C.
5. Una batería recargable de litio-ion que comprende un material de electrodo negativo que comprende el material activo obtenido mediante el método tal como se reivindica en la reivindicación 4.

FIGURA A

MATERIAL CARBONOSO PARA ELECTRODOS DE CONDENSADOR
DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA

COQUE EN BRUTO



ACTIVACIÓN ALCALINA PARA POROSIDAD SUPERIOR (ES DECIR, ÁREA DE SUPERFICIE SUPERIOR)



MATERIAL CARBONOSO

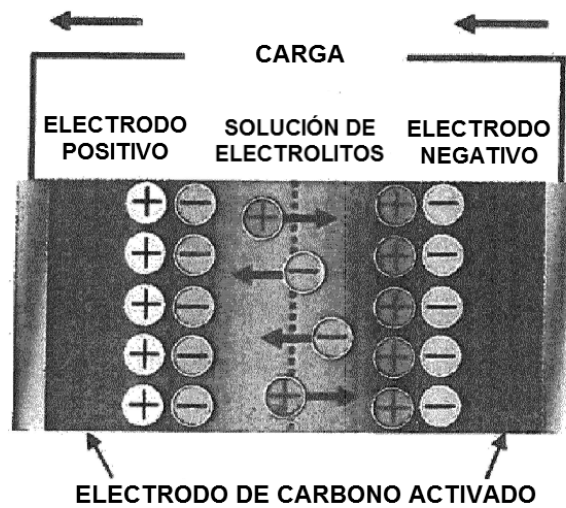
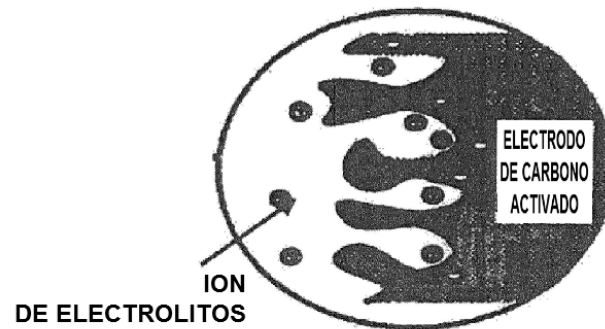


FIGURA B

MATERIAL CARBONOSO PARA ELECTRODO NEGATIVO DE BATERÍA RECARGABLE DE LITIO-ION

