

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 199**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/525** (2010.01)

**C01G 53/00** (2006.01)

**H01M 4/131** (2010.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 4/505** (2010.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 10/0566** (2010.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.12.2017 PCT/JP2017/046657**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2018 WO18135253**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.12.2017 E 17892542 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2023 EP 3573155**

54 Título: **Sustancia activa de electrodo positivo, electrodo positivo y celda secundaria de iones de litio**

30 Prioridad:

**20.01.2017 JP 2017008123**

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

**30.10.2023**

73 Titular/es:

**ENVISION AESC JAPAN LTD. (100.0%)  
10-1 Hironodai 2-chome, Zama-shi  
Kanagawa 2520012, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUU, MASAACKI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 952 199 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**

Sustancia activa de electrodo positivo, electrodo positivo y celda secundaria de iones de litio

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo, un electrodo positivo y una batería secundaria de iones de litio.

**Antecedentes de la técnica**

La batería secundaria de iones de litio tiene una alta densidad de energía y características de ciclo de carga y descarga superiores y, por tanto, se usa ampliamente como fuente de energía para un dispositivo móvil pequeño, como un teléfono móvil o un ordenador portátil.

10 Además, recientemente, de acuerdo con la consideración de un problema ambiental y la creciente conciencia sobre el ahorro de energía, también ha aumentado la demanda de baterías de gran tamaño que requieren alta capacidad y larga vida útil en los campos de vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos y almacenamiento de energía eléctrica.

15 En general, la batería secundaria de iones de litio incluye principalmente: un electrodo negativo que incluye un material de carbono capaz de almacenar y liberar iones de litio como material activo de electrodo negativo; un electrodo positivo que incluye un óxido compuesto de litio capaz de almacenar y liberar iones de litio como material activo de electrodo positivo; un separador que separa el electrodo negativo y el electrodo positivo entre sí; y una solución electrolítica no acuosa en la que se disuelve una sal de litio en un disolvente no acuoso.

20 Como material exterior de la batería secundaria de iones de litio, también se usa una película delgada de metal que puede reducirse en peso y espesor y puede adoptar una forma libre en comparación con una lata de metal o una película laminada en la que la película delgada de metal y una resina termofusible están laminadas, en lugar de una lata de metal.

Para aumentar la capacidad y la vida útil y mejorar la estabilidad de la producción en masa, se requiere una mayor mejora de las características de la batería secundaria de iones de litio.

25 Los ejemplos de contramedidas para aumentar la capacidad de la batería secundaria de iones de litio incluyen los métodos descritos en el Documento de Patente 1 y el Documento de Patente 2.

El Documento de Patente 1 describe un material activo de electrodo positivo formado por un óxido compuesto de níquel en el que una parte del níquel en el óxido de níquel-litio está sustituida por un metal de transición.

30 Además, el Documento de Patente 2 describe una técnica para mezclar un óxido compuesto de litio y níquel en el que se introduce un heteroelemento con un óxido compuesto de litio y cobalto en el que se introduce un heteroelemento para su uso.

En particular, recientemente, para aumentar la capacidad de la batería secundaria de iones de litio, se ha considerado la aplicación de un óxido de litio y níquel en el que la proporción de abundancia de níquel es alta.

**Documento relacionado****Documento de patente**

35 [Documento de patente 1] Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2000-030693

[Documento de patente 2] Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2002-319398

**Sumario de la invención****Problema técnico**

40 Sin embargo, el óxido compuesto de litio y níquel en el que la proporción de abundancia de níquel es alta tiende a tener características de vida útil peores que otros materiales activos de electrodo positivo que se han puesto en práctica. Este problema inhibe el uso práctico de un óxido compuesto de litio y níquel en una batería secundaria de iones de litio.

Por lo tanto, se requiere mejorar las características de vida útil al mismo tiempo que aumenta la capacidad de una batería secundaria de iones de litio.

45 La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta las circunstancias descritas anteriormente, y un objeto de la misma es proporcionar: un material activo de electrodo positivo con el que se puede realizar una batería secundaria de iones de litio que tenga una densidad de energía suficiente y características de vida útil mejoradas; y una batería secundaria de iones de litio que tiene una densidad de energía suficiente y características de vida útil mejoradas.

**Solución al problema**

Según la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1 adjunta.

Además, según la presente invención, se proporciona un electrodo positivo que incluye una capa de material activo de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente, un aglutinante y un asistente conductor.

Además, según la presente invención, se proporciona una batería secundaria de iones de litio que incluye al menos: un electrodo negativo capaz de almacenar o liberar litio; una solución electrolítica; y el electrodo positivo descrito anteriormente.

**Efectos ventajosos de la invención**

Según la presente invención, es posible proporcionar: un material activo de electrodo positivo con el que se puede realizar una batería secundaria de iones de litio que tiene una densidad de energía suficiente y características de vida útil mejoradas; y una batería secundaria de iones de litio que tiene una densidad de energía suficiente y características de vida útil mejoradas

**Breve descripción de los dibujos**

El objeto y otros objetos, características y efectos ventajosos se aclararán mediante el siguiente modo realización preferido y los dibujos adjuntos.

La figura 1 es una vista en sección transversal que muestra un ejemplo de una estructura de una batería secundaria de iones de litio según un modo de realización de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama que muestra los cambios en los potenciales de reacción de las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo durante la carga y la descarga.

**Descripción de modos de realización**

A continuación, se describirá un modo de realización de la presente invención usando los dibujos. En los dibujos, las formas, los tamaños y las relaciones de disposición de los respectivos componentes se muestran esquemáticamente para facilitar la comprensión de la presente invención y son diferentes de los reales. Además, a menos que se especifique lo contrario, "a" en intervalos de valores numéricos indica un intervalo de igual o mayor que un número e igual o menor que el otro número.

**<Material activo de electrodo positivo>**

Un material activo de electrodo positivo según el modo de realización se usa para un electrodo positivo para una batería secundaria de iones de litio, incluyendo el material activo de electrodo positivo partículas A de material activo de electrodo positivo representadas por la fórmula (A):  $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}^1_{(1-x-y)}\text{O}_2$  (donde  $0 < \alpha \leq 1,15$ ,  $0,90 < x \leq 0,98$ ,  $0 < y \leq 0,10$  y  $0 < (1-x-y)$ ), y partículas B de material activo de electrodo positivo representadas por la fórmula (B):  $\text{Li}_\beta\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^2_{(1-a-b)}\text{O}_2$  (donde  $0 < \beta \leq 1,15$ ,  $0,70 \leq a \leq 0,90$ ,  $0 < b \leq 0,20$  y  $0 < (1-a-b)$ ).

Aquí,  $\text{M}^1$  y  $\text{M}^2$  cada uno representa independientemente un elemento o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Li, B, Mg, Al, Fe y Mn.

Aquí, es preferente que las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo tengan, por ejemplo, una estructura cristalina laminar.

Con el material activo de electrodo positivo según el modo de realización, se puede realizar una batería secundaria de iones de litio que tenga una densidad de energía suficiente y características de vida útil mejoradas.

La razón por la que se puede realizar la batería secundaria de iones de litio no está necesariamente clara, pero se supone que es la siguiente.

En particular, un óxido compuesto de níquel que tiene una estructura cristalina lamelar en la que una proporción de Ni supera el 90 % tiene una capacidad de carga y descarga mayor que otros materiales activos de electrodo positivo que se han puesto en práctica. Sin embargo, el agrietamiento de partículas puede ocurrir debido a la expansión y contracción de las partículas durante el ciclo de carga y descarga. La aparición del agrietamiento de partículas se acelera debido a una reacción intracapa desigual que se describe a continuación, de modo que se desconecta una trayectoria conductora y se produce un fenómeno en el que la capacidad disminuye rápidamente después del ciclo de carga y descarga.

Además, en un caso en el que se hace que fluya una corriente para cargar y descargar la batería secundaria de iones de litio, se produce una polarización de la resistencia en la dirección del espesor en una capa de material activo de electrodo positivo. Por lo tanto, se produce una reacción de carga y descarga preferentemente a partir de partículas

- de material activo de electrodo positivo presentes alrededor de una superficie de la capa de material activo de electrodo positivo que mira hacia un electrodo negativo y, posteriormente, se produce una reacción de carga y descarga a partir de partículas de material activo de electrodo positivo presentes alrededor de un lado del colector de corriente de electrodo positivo. En un caso en el que fluye una corriente más alta que la de la técnica relacionada debido a un aumento en la capacidad o salida de una batería secundaria de iones de litio, aumenta la polarización de la resistencia en la dirección del espesor en una capa de material activo de electrodo positivo y, por tanto, se produce un fenómeno de reacción de carga y descarga intracapa desigual en el que se produce una reacción de carga y descarga solo en partículas de material activo de electrodo positivo presentes alrededor de una superficie de la capa de material activo de electrodo positivo que mira hacia un electrodo negativo.
- En un caso en el que se repite el ciclo de la reacción de carga y descarga intracapa desigual, se produce una reacción de carga y descarga solo en partículas de material activo de electrodo positivo presentes alrededor de una superficie de la capa de material activo de electrodo positivo que mira hacia un electrodo negativo. Por lo tanto, incluso en un caso en el que el número de veces de repetición sea pequeño, es probable que disminuya la capacidad de las partículas de material activo de electrodo positivo presentes alrededor de la superficie de la capa de material activo de electrodo positivo que mira al electrodo negativo. En un caso en el que la capacidad de las partículas de material activo de electrodo positivo disminuye, se produce una reacción de carga y descarga preferentemente en partículas de material activo de electrodo positivo en el lado del colector de corriente adyacente a las partículas de material activo de electrodo positivo que tienen una capacidad reducida debido a la reacción intracapa desigual. Por lo tanto, incluso en un caso en el que el número de veces de carga y descarga repetidas sea pequeño, la capacidad de las partículas de material activo de electrodo positivo disminuye. Como resultado, a medida que el ciclo se repite, se produce un fenómeno en el que una disminución de la capacidad de las partículas de material activo de electrodo positivo en la capa de material activo de electrodo positivo progresa rápidamente desde el lado que mira hacia el electrodo negativo hasta el lado del colector de corriente y, por tanto, las características del ciclo de la batería secundaria de iones de litio se deterioran rápidamente.
- Las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo tienen sustancialmente la misma estructura cristalina pero son diferentes entre sí en un elemento que se va a sustituir con una parte de níquel y una proporción del mismo. Por lo tanto, como se muestra en la figura 2, los potenciales de reacción de carga y descarga son ligeramente diferentes entre sí. En un caso en el que las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo están presentes en una capa de material activo de electrodo positivo, incluso cuando se produce una reacción de carga y descarga en las proximidades de una superficie de una capa de material activo de electrodo positivo que mira hacia un electrodo negativo debido a la reacción de carga y descarga intracapa desigual, también se produce una reacción de carga y descarga en partículas de material activo de electrodo positivo que tienen un potencial de reacción bajo presentes alrededor de un lado del colector de corriente. Por lo tanto, la reacción de carga y descarga de las partículas de material activo de electrodo positivo en la capa de material activo de electrodo positivo en conjunto puede hacerse más uniforme. Como resultado, se puede prevenir la disminución de la capacidad preferente de las partículas de material activo de electrodo positivo presentes en la superficie de la capa de material activo de electrodo positivo que mira hacia el electrodo negativo, y la rápida disminución de capacidad en la capa de material activo de electrodo positivo después de la disminución de capacidad preferente puede suprimirse.
- Como resultado, se supone que se puede proporcionar una batería secundaria de iones de litio con una alta densidad de energía y una larga vida útil mediante el uso de partículas A de material activo de electrodo positivo formadas por un óxido compuesto de níquel en el que la proporción de Ni que tiene una capacidad de descarga alta supera el 90 % y el material activo de electrodo positivo B tiene una capacidad mayor que otros materiales activos de electrodo positivo en la capa de material activo de electrodo positivo.
- Además, en un caso en el que se usan partículas A de material activo de electrodo positivo que tienen una estructura cristalina laminar, aumenta la cantidad de residuos de litio que hacen que se produzca gas craqueado durante la carga y la descarga. Por otro lado, las partículas B de material activo de electrodo positivo pueden fabricarse mientras se reduce una pequeña cantidad de residuos de litio.
- Ajustando las cantidades de las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo que se van a mezclar y ajustando una proporción de mezcla de las mismas para que sea igual o menor que un umbral en el que el gas craqueado no se produce significativamente, se puede fabricar una batería secundaria de iones de litio en la que la expansión de volumen provocada por el gas craqueado durante la carga y descarga se reduce aún más.
- Con respecto a la proporción de mezcla entre las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo, en un caso en el que la cantidad total de partículas A de material activo de electrodo positivo y partículas B de material activo de electrodo positivo está representada por 100 partes por masa, la cantidad de mezcla de las partículas A de material activo de electrodo positivo es igual o superior a 40 partes en masa e igual o inferior a 97 partes en masa y la cantidad de mezcla de las partículas B de material activo de electrodo positivo es igual o superior a 3 partes en masa e igual o inferior a 60 partes en masa desde el punto de vista de mejorar aún más el equilibrio entre las características de vida útil y la densidad de energía, y es preferente que la cantidad de mezcla de las partículas A de material activo de electrodo positivo sea igual o superior a 70 partes en masa e igual o

inferior a 97 partes en masa y la cantidad de mezcla de las partículas B de material activo de electrodo positivo sea igual o superior a 3 partes en masa e igual o superior a 30 partes en masa.

5 En las partículas A de material activo de electrodo positivo representadas por la fórmula (A):  $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}^{1(1-x-y)}\text{O}_2$  (donde  $0 < \alpha \leq 1,15$ ,  $0,90 < x \leq 0,98$ ,  $0 < y \leq 0,10$  y  $0 < (1-x-y)$ ),  $\alpha$  es preferentemente igual o superior a 0,80 e igual o inferior a 1,10 y más preferentemente igual o superior a 0,95 e igual o inferior a 1,05,  $x$  es preferentemente superior a 0,90 y 0,95 o inferior y más preferentemente superior a 0,90 y 0,93 o inferior,  $e$  y es preferentemente igual o superior a 0,01 e igual o inferior a 0,10, más preferentemente igual o superior a 0,02 e igual o inferior a 0,08, y aún más preferentemente igual o superior a 0,03 e igual o inferior a 0,07.

10 En las partículas B de material activo de electrodo positivo representadas por la fórmula (B):  $\text{Li}_\beta\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^{2(1-a-b)}\text{O}_2$  (donde  $0 < \beta \leq 1,15$ ,  $0,70 \leq a \leq 0,90$ ,  $0 < b \leq 0,20$  y  $0 < (1-a-b)$ ),  $\beta$  es preferentemente igual o superior a 0,80 e igual o inferior a 1,10 y más preferentemente igual o superior a 0,95 e igual o inferior a 1,05,  $a$  es preferentemente igual o superior a 0,75 e igual o inferior a 0,85, y  $b$  es preferentemente igual o superior a 0,05 e igual o inferior a 0,20 y más preferentemente igual o superior a 0,10 e igual o inferior a 0,18.

15  $\text{M}^1$  y  $\text{M}^2$  cada uno representa independientemente un elemento o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Li, B, Mg, Al, Fe y Mn, preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al y Mn, y más preferentemente Al.

20 Un método para fabricar las partículas A de material activo de electrodo positivo o las partículas B de material activo de electrodo positivo no está particularmente limitado, y las partículas A de material activo de electrodo positivo o las partículas B de material activo de electrodo positivo se pueden fabricar usando un método generalmente bien conocido. Por ejemplo, las partículas A de material activo de electrodo positivo o las partículas B de material activo de electrodo positivo se pueden fabricar usando un método descrito en la patente japonesa N.º 3614670.

#### <Electrodo positivo>

25 Un electrodo positivo según el modo de realización incluye una capa de material activo de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo según el modo de realización y opcionalmente incluye además un aglutinante y un asistente conductor.

Además, el electrodo positivo según el modo de realización incluye, por ejemplo, un colector de corriente y la capa de material activo de electrodo positivo que se proporciona en el colector de corriente.

La capa de material activo de electrodo positivo según el modo de realización incluye el material activo de electrodo positivo según el modo de realización.

30 La capa de material activo de electrodo positivo según el modo de realización puede incluir otro material activo de electrodo positivo. Desde el punto de vista de la densidad de energía, en un caso en el que el contenido total de la capa de material activo de electrodo positivo esté representado por el 100 % en masa, el contenido total de las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo en la capa de material activo de electrodo positivo es preferentemente del 50 % en masa o superior, más preferentemente del 75 % en masa o superior, aún más preferentemente del 85 % en masa o superior, aún más preferentemente del 90 % en masa o superior, y aún más preferentemente del 95 % en masa o superior. El límite superior del contenido total de las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo en la capa de material activo de electrodo positivo no está particularmente limitado y es, por ejemplo, del 100 % en masa o inferior.

40 El espesor de la capa de material activo de electrodo positivo no está particularmente limitado y puede ajustarse apropiadamente según las características deseadas. Por ejemplo, el espesor se puede establecer para que sea grande desde el punto de vista de la densidad de energía y se puede establecer para que sea pequeño desde el punto de vista de las características de salida. El espesor de la capa de material activo de electrodo positivo se puede establecer apropiadamente, por ejemplo, en un intervalo de 10 a 250  $\mu\text{m}$  y es preferentemente de 20 a 200  $\mu\text{m}$  y más preferentemente de 50 a 180  $\mu\text{m}$ .

45 La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir opcionalmente un asistente conductor. El asistente conductor no está particularmente limitado, y puede usarse un asistente conductor usado típicamente tal como negro de humo, negro de Ketjen, negro de acetileno, grafito natural, grafito artificial o fibra de carbono.

50 La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir opcionalmente un aglutinante. El aglutinante no está particularmente limitado. Por ejemplo, en un caso en el que se use N-metil-pirrolidona (NMP) como disolvente, se puede usar un aglutinante usado típicamente tal como politetrafluoroetileno (PTFE) o fluoruro de polivinilideno (PVDF). En un caso en el que se use agua como disolvente, se puede usar un aglutinante usado típicamente, tal como caucho de estireno-butadieno. Además, se puede usar un aglutinante usado típicamente como espesante tal como carboximetilcelulosa, metilcelulosa o hidroximetilcelulosa.

55 En un caso en el que el contenido total de la capa de material activo de electrodo positivo esté representado por el 100 % en masa, el contenido del asistente conductor en la capa de material activo de electrodo positivo es

preferentemente del 0,1 al 10 % en masa y más preferentemente del 1 al 10 % en masa.

En un caso en el que el contenido total de la capa de material activo de electrodo positivo esté representado por el 100 % en masa, el contenido del aglutinante en la capa de material activo de electrodo positivo es preferentemente del 0,1 al 10 % en masa y más preferentemente del 1 al 10 % en masa.

- 5 En un caso en el que las proporciones del asistente conductor y el aglutinante sean iguales o inferiores a los valores límite superiores, la proporción del material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de iones de litio aumenta y la capacidad por peso aumenta, lo cual es preferente. En un caso en el que las proporciones del asistente conductor y el aglutinante sean iguales o superiores a los valores límite inferiores, se mejora más la conductividad y se suprime el pelado de los electrodos, lo cual es preferente.
- 10 Además, la densidad de la capa de material activo de electrodo positivo es preferentemente de 2,55 a 3,45 g/cm<sup>3</sup>. En un caso en el que la densidad de la capa de material activo de electrodo positivo está en el intervalo, se mejora la capacidad de descarga durante el uso a una tasa de descarga alta, lo cual es preferente.

15 Como el colector de corriente de electrodo positivo, por ejemplo, se puede usar aluminio, acero inoxidable, níquel, titanio o una aleación de los mismos, y los ejemplos del colector de corriente de electrodo positivo incluyen una lámina metálica, una placa y una forma de malla. En particular, se puede usar preferentemente papel de aluminio.

#### <Batería secundaria de iones de litio>

A continuación, se describirá una batería secundaria 10 de iones de litio según el modo de realización. La figura 1 es una vista en sección transversal que muestra un ejemplo (tipo laminado) de una estructura de la batería secundaria 10 de iones de litio según el modo de realización de la presente invención. Como se muestra en la figura 1, la batería secundaria 10 de iones de litio según el modo de realización incluye al menos un electrodo negativo capaz de almacenar y liberar litio, una solución electrolítica y el electrodo positivo según el modo de realización. Además, se puede proporcionar un separador 5 entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. Pueden proporcionarse pares de electrodos plurales de electrodos positivos y electrodos negativos.

20 Por ejemplo, la batería secundaria 10 de iones de litio incluye: un electrodo positivo que incluye un colector de corriente 3 de electrodo positivo que está formado por un metal tal como papel de aluminio y una capa 1 de material activo de electrodo positivo que se proporciona en el colector de corriente 3 de electrodo positivo e incluye un material activo de electrodo positivo; y un electrodo negativo que incluye un colector de corriente 4 de electrodo negativo que está formado por un metal tal como lámina de cobre y una capa de material activo de electrodo negativo 2 que se proporciona en el colector de corriente 4 de electrodo negativo e incluye un material activo de electrodo negativo. El electrodo positivo y el electrodo negativo están laminados con el separador 5 formado por tela no tejida o una membrana microporosa de polipropileno interpuesta entre ellos de manera que, por ejemplo, la capa 1 de material activo de electrodo positivo y la capa 2 de material activo de electrodo negativo se enfrentan entre sí. Este par de electrodos está alojado, por ejemplo, en un recipiente que incluye cuerpos exteriores 6 y 7 formados por una película laminada de aluminio. Una lengüeta 9 de electrodo positivo está conectada al colector de corriente 3 de electrodo positivo, una lengüeta 8 de electrodo negativo está conectada al colector de corriente 4 de electrodo negativo, y estas lengüetas se extraen hacia el exterior del recipiente. Se inyecta una solución electrolítica en el recipiente y se sella en el mismo. También se puede adoptar una estructura en la que se aloja en el recipiente un grupo de electrodos en el que están laminados varios pares de electrodos. En el modo de realización, los dibujos están exagerados para facilitar la descripción, y el alcance técnico de la presente invención no se limita a la forma ilustrada en los dibujos.

40 La batería secundaria 10 de iones de litio según el modo de realización se puede preparar usando un método bien conocido.

45 Como electrodo, por ejemplo, puede usarse un cuerpo laminado o enrollado. Como cuerpo exterior, puede usarse apropiadamente un cuerpo exterior de metal o un cuerpo exterior de laminado de aluminio. La forma de la batería puede ser cualquiera de una forma de moneda, una forma de botón, una forma de lámina, una forma cilíndrica, una forma cuadrada o una forma plana.

#### (Electrodo negativo)

Un electrodo negativo según el modo de realización incluye una capa de material activo de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo y opcionalmente incluye además un aglutinante y un asistente conductor.

50 Además, el electrodo negativo según el modo de realización incluye, por ejemplo, un colector de corriente y la capa de material activo de electrodo negativo que se proporciona en el colector de corriente.

55 Como material activo de electrodo negativo según el modo de realización, puede usarse un material capaz de almacenar y liberar litio, por ejemplo, un metal de litio, un material de carbono o un material de Si. Los ejemplos del material de carbono incluyen grafito, carbono amorfo, carbono tipo diamante, fullereno, nanotubos de carbono y nanocuernos de carbono que almacenan litio. Como material de Si, puede usarse, por ejemplo, Si, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub> (0 < x ≤ 2), o un material compuesto que contiene Si. Además, puede usarse un material compuesto que incluya dos o más

- seleccionados de los materiales anteriores. En un caso en el que se use un metal de litio como material activo de electrodo negativo, el electrodo negativo se puede formar usando un método apropiado, tal como un método de enfriamiento por fusión, un método de enfriamiento rápido líquido, un método de atomización, un método de deposición al vacío, un método de pulverización catódica, un método CVD por plasma, un método CVD óptico, un método CVD 5 térmico o un método sol-gel. Además, en un caso en el que se use un material de carbono como material activo de electrodo negativo, el electrodo negativo se puede formar usando, por ejemplo, un método de mezcla de carbono con un aglutinante tal como el fluoruro de polivinilideno (PVDF), dispersando y amasando la mezcla en un disolvente tal como NMP o similar, y aplicando la solución obtenida al colector de corriente de electrodo negativo o un método tal como un método de deposición de vapor, un método CVD o un método de pulverización catódica.
- 10 El tamaño medio de partícula del material activo de electrodo negativo es preferentemente de 1  $\mu\text{m}$  o más, más preferentemente de 2  $\mu\text{m}$  o más, y aún más preferentemente de 5  $\mu\text{m}$  o más desde el punto de vista de suprimir una reacción secundaria durante la carga y descarga para suprimir una disminución de la eficiencia de carga y descarga y es preferentemente de 80  $\mu\text{m}$  o menos y más preferentemente de 40  $\mu\text{m}$  o menos desde el punto de vista de las características de entrada y salida y la preparación del electrodo (por ejemplo, la suavidad de la superficie de un electrodo). Aquí, el tamaño medio de partícula se refiere a un tamaño de partícula (mediana de tamaño: D50) 15 correspondiente a un valor acumulativo del 50 % en una distribución de tamaño de partícula (en volumen) obtenida usando un método de dispersión láser.

La capa de material activo de electrodo negativo puede incluir opcionalmente un asistente conductor o un aglutinante. Como asistente conductor o aglutinante, se puede usar el mismo asistente conductor o el mismo aglutinante que se 20 puede usar en la capa de material activo de electrodo positivo.

Como colector de corriente de electrodo negativo, se puede usar cobre, acero inoxidable, níquel, titanio o una aleación de los mismos.

#### (Solución electrolítica)

25 Como solución electrolítica, se puede usar un tipo o una mezcla de dos o más tipos seleccionados de los siguientes disolventes orgánicos, incluyendo los disolventes orgánicos: un carbonato cíclico tal como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de vinileno ( VC), o carbonato de butileno (BC); un carbonato de cadena tal como carbonato de metilo y etilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC) o carbonato de dipropilo (DPC); un éster de ácido carboxílico alifático; una  $\gamma$ -lactona tal como  $\gamma$ -butirolactona; un éter de cadena; y un éter cíclico. Además, se puede disolver una sal de litio en estos disolventes orgánicos.

30 El separador está formado principalmente por una membrana porosa formada por una resina, tela tejida, tela no tejida o similar. Como componente de resina, por ejemplo, puede usarse una resina de poliolefina tal como polipropileno o polietileno, una resina de poliéster, una resina acrílica, una resina de estireno o una resina de nailon. En particular, es preferente una membrana microporosa de poliolefina porque es superior en permeabilidad iónica y rendimiento de separación física entre sí del electrodo positivo y el electrodo negativo. Además, opcionalmente, se puede formar en 35 el separador una capa que incluye partículas inorgánicas, y los ejemplos de partículas inorgánicas incluyen un óxido, un nitrato, un sulfuro y un carburo que tienen propiedades aislantes. En particular, es preferente que la capa incluya  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

40 Como recipiente exterior, se puede usar una caja o una caja de lata formada por una película flexible. Desde el punto de vista de reducir el peso de la batería, es posible usar una película flexible. Como película flexible, se puede usar una película en la que se proporciona una capa de resina en las superficies delantera y trasera de una capa de metal como sustrato. Como capa de metal, se puede seleccionar una capa que tenga propiedades de barrera para evitar la fuga de la solución electrolítica, la penetración de humedad desde el exterior del recipiente y similares. Por ejemplo, puede usarse aluminio, acero inoxidable o similares. Por ejemplo, se proporciona una capa de resina termofusible tal como una poliolefina modificada sobre al menos una superficie de la capa de metal. El recipiente exterior se forma 45 disponiendo las capas de resina termofusibles de las películas flexibles una frente a la otra y termofundiendo la periferia alrededor de una porción que aloja el laminado de electrodo. Se puede proporcionar una capa de resina tal como una película de nailon o una película de poliéster sobre una superficie del cuerpo exterior que es una superficie opuesta a una superficie donde se forma la capa de resina termofusible.

50 Como un aparato para formar la capa de material activo en el colector de corriente durante la fabricación del electrodo, se puede usar un aparato que realiza diversos métodos de recubrimiento tales como una rasqueta, un recubridor de matriz, un recubridor de huecograbado, un método de transferencia o un método de deposición de vapor o una combinación de los aparatos de recubrimiento.

55 En el modo de realización, es particularmente preferente usar un recubridor de matriz para formar con precisión una porción final de recubrimiento del material activo. Los métodos de recubrimiento del material activo que usan un recubridor de matriz se clasifican aproximadamente en dos tipos que incluyen: un método de recubrimiento continuo para formar continuamente el material activo a lo largo de una dirección longitudinal del colector de corriente alargado; y un método de recubrimiento intermitente para formar alternativamente una porción de recubrimiento y una porción sin recubrimiento del material activo a lo largo de la dirección longitudinal del colector de corriente. Estos métodos se

pueden seleccionar apropiadamente.

En lo que antecede, el modo de realización de la presente invención se ha descrito con referencia a los dibujos. Sin embargo, el modo de realización es un ejemplo de la presente invención, y se pueden adoptar diversas configuraciones distintas del modo de realización.

## 5 [Ejemplos]

De aquí en adelante, la presente invención se describirá usando los Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se describen a continuación. La presente invención no se limita a los ejemplos que se describen a continuación.

### (Ejemplos 1 a 8 y Ejemplos Comparativos 1 y 2)

10 Como partículas A de material activo de electrodo positivo, se preparó un óxido compuesto de níquel ( $\text{LiNi}_{0,92}\text{Co}_{0,05}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$ ) que tiene una estructura cristalina laminar con un tamaño medio de partícula de 13,4  $\mu\text{m}$  y una superficie específica BET de 0,25  $\text{m}^2/\text{g}$ . Como partículas B de material activo de electrodo positivo, se preparó un óxido compuesto de níquel ( $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ) que tiene una estructura cristalina laminar con un tamaño medio de partícula de 6,5  $\mu\text{m}$  y una superficie específica BET de 0,45  $\text{m}^2/\text{g}$ . Estas partículas de material activo de electrodo positivo y el negro de humo como asistente conductor se mezclaron entre sí a través de un proceso seco. La mezcla  
15 obtenida se dispersó uniformemente en N-metil-2-pirrolidona (NMP) en la que se disolvió una resina de fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante. Como resultado, se preparó una suspensión A. Una proporción de contenido sólido en la suspensión A era partículas A de material activo de electrodo positivo:partículas B de material activo de electrodo positivo:asistente conductor:PVDF = 89,24:2,76:4:4 (% en masa). En este momento, la proporción de masas entre las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo era de 97:3.

La suspensión A se aplicó a lámina metálica de aluminio (espesor: 20  $\mu\text{m}$ ) como colector de corriente de electrodo positivo, y se evaporó la NMP. Como resultado, se formó una capa de material activo de electrodo positivo (espesor: 85  $\mu\text{m}$ ) que incluía las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo sobre la lámina metálica de aluminio y, por tanto, se preparó una lámina de electrodo positivo según el ejemplo 1.  
25

Además, se prepararon láminas de electrodo positivo según los ejemplos 2 a 8 y los ejemplos comparativos 1 y 2 que se muestran en la tabla 1 usando el mismo método que el del ejemplo 1, excepto que una proporción de mezcla entre las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo se cambió a un valor (proporción de masa) que se muestra en la Tabla 1.

## 30 (Evaluación)

Como material activo de electrodo negativo se usó grafito natural. Se mezclaron grafito natural y PVDF en una proporción de grafito natural:PVDF=90:10 (% en masa), la mezcla se dispersó en NMP, la solución obtenida se aplicó a una lámina de cobre (espesor: 10  $\mu\text{m}$ ) como colector de corriente 4 de electrodo negativo. Como resultado, se preparó una lámina de electrodo negativo. Como solución electrolítica, se usó una solución electrolítica no acuosa en la que se disolvió 1 mol/l de  $\text{LiPF}_6$  como electrolito. A continuación, la lámina de electrodo negativo y la lámina de electrodo positivo se laminaron con el separador 5 formado por polietileno interpuesto entre ellos. Como resultado, se preparó una batería secundaria de tipo laminado.  
35

Usando la batería secundaria de tipo laminado preparada usando el método descrito anteriormente, se evaluaron las características del ciclo de alta temperatura. A una temperatura de 45 °C, la tasa de carga fue de 1,0 C, la tasa de descarga fue de 1,0 C, el voltaje final de carga fue de 4,2 V y el voltaje final de descarga fue de 2,5 V. La retención de capacidad (%) es un valor obtenido dividiendo la capacidad de descarga (mAh) después de 500 ciclos por la capacidad de descarga (mAh) después de 10 ciclos. La capacidad de descarga (mAh/g) que se muestra en la Tabla 1 es un valor obtenido dividiendo la capacidad (Ah) de la batería secundaria tipo laminado durante el primer ciclo por el peso (g) del material activo de electrodo positivo. La Tabla 1 muestra colectivamente los valores obtenidos de la retención de capacidad y la capacidad de descarga. Los ejemplos 7 y 8 no entran dentro de la invención reivindicada.  
45

[Tabla 1]

	Material activo A: Material activo B	Retención de capacidad (%)	Capacidad de descarga (mAh/g)
Ejemplo 1	97:3	78,3	219,1
Ejemplo 2	90:10	81,1	217
Ejemplo 3	75:25	83,4	212,5
Ejemplo 4	60:40	85,5	208
Ejemplos	50:50	86,9	205

## ES 2 952 199 T3

Ejemplo 6	40:60	87,2	202
Ejemplo 7	10:90	85,6	193
Ejemplos	3:97	84,5	190,9
Ejemplo Comparativo 1	100:0	82,3	190
Ejemplo Comparativo 2	0:100	70,5	220

5 Se puede ver a partir de una comparación entre los valores de retención de capacidad de los Ejemplos y los Ejemplos comparativos que la batería secundaria de iones de litio en la que se usó el material activo de electrodo positivo según cada uno de los Ejemplos tenía un mejor equilibrio entre la capacidad de descarga y la capacidad de retención que la batería secundaria de iones de litio en la que se usó el material activo de electrodo positivo según cada uno de los ejemplos comparativos. Por consiguiente, puede entenderse que el material activo de electrodo positivo según el modo de realización puede contribuir a la mejora de las características de vida útil a largo plazo de una batería secundaria de iones de litio.

Se reivindica prioridad sobre la solicitud de patente japonesa N.º 2017-008123, presentada el 20 de enero de 2017.

**REIVINDICACIONES**

1. Un material activo de electrodo positivo que se usa para un electrodo positivo para una batería secundaria de iones de litio, comprendiendo el material activo de electrodo positivo:
  - 5 partículas A de material activo de electrodo positivo representadas por la fórmula (A):  $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}^1_{(1-x-y)}\text{O}_2$  (donde  $0 < \alpha \leq 1,15$ ,  $0,90 < x \leq 0,98$ ,  $0 < y \leq 0,10$  y  $0 < (1-x-y)$ ); y
  - partículas B de material activo de electrodo positivo representadas por la fórmula (B):  $\text{Li}_\beta\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^2_{(1-a-b)}\text{O}_2$  (donde  $0 < \beta \leq 1,15$ ,  $0,70 \leq a \leq 0,90$ ,  $0 < b \leq 0,20$  y  $0 < (1-a-b)$ ),
  - en donde  $\text{M}^1$  y  $\text{M}^2$  cada uno representa independientemente un elemento o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Li, B, Mg, Al, Fe y Mn, y
  - 10 caracterizada por que, en un caso en el que una cantidad total de partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo esté representada por 100 partes en masa,
  - una cantidad de mezcla de las partículas A de material activo de electrodo positivo es igual o superior a 40 partes en masa e igual o inferior a 97 partes en masa, y
  - 15 una cantidad de mezcla de las partículas B de material activo de electrodo positivo es igual o superior a 3 partes en masa e igual o inferior a 60 partes en masa.
2. El material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1,
 

en donde las partículas A de material activo de electrodo positivo y las partículas B de material activo de electrodo positivo tienen una estructura cristalina laminar.
3. Un electrodo positivo que comprende:
  - 20 una capa de material activo de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1 o 2, un aglutinante y un asistente conductor.
4. Una batería secundaria de iones de litio que comprende al menos:
  - un electrodo negativo capaz de almacenar o liberar litio;
  - una solución electrolítica; y
  - 25 el electrodo positivo según la reivindicación 3.

FIG. 1

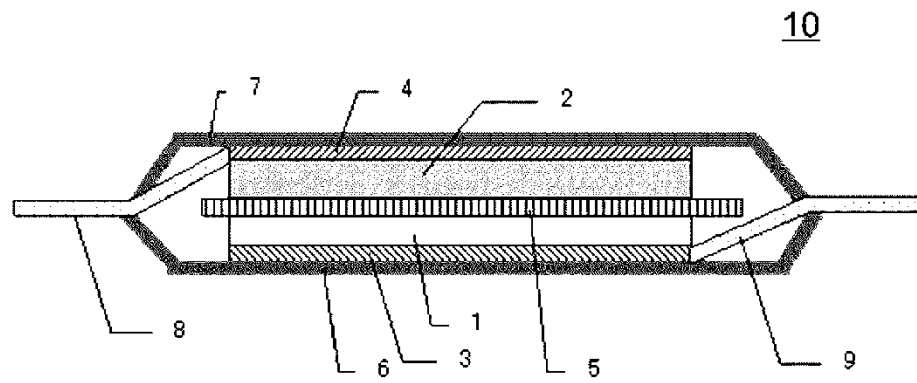


FIG. 2

