

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 361**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01)
H01M 10/052	(2010.01)
H01M 4/131	(2010.01)
H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/505	(2010.01)
H01M 4/525	(2010.01)
H01M 10/0525	(2010.01)
H01M 4/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2018 PCT/KR2018/007184**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2018 WO18236200**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2018 E 18819607 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2024 EP 3547404**

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

30 Prioridad:

23.06.2017 KR 20170079977

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIM, HYE-BIN;
CHOI, JUNG-SEOK y
OH, SONG-TAEK**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 985 361 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

5 Sector de la técnica

La presente descripción se refiere a un electrodo positivo para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo. Más en particular, la presente descripción se refiere a un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que tiene una estabilidad de penetración de clavos mejorada, y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

La presente solicitud reivindica prioridad con respecto a la Solicitud de Patente Coreana n.º 10-2017-0079977 presentada el 23 de junio de 2017 en la República de Corea.

15 Estado de la técnica

Recientemente, la tecnología de almacenamiento de energía ha estado llamando más la atención. Se han llevado a cabo esfuerzos de investigación y desarrollo de dispositivos electroquímicos, ya que la aplicación de tecnología de almacenamiento de energía se ha extendido a energía para teléfonos móviles, videocámaras y ordenadores portátiles e incluso a energía para vehículos eléctricos.

En este contexto, los dispositivos electroquímicos son los que más han llamado la atención. Entre dichos dispositivos electroquímicos, el foco ha recaído en el desarrollo de baterías secundarias recargables. Recientemente, cuando se desarrollan dichas baterías, la investigación y el desarrollo para diseñar electrodos y baterías innovadores se han llevado a cabo con el fin de mejorar la densidad de capacidad y la energía específica.

Entre las baterías secundarias comercialmente disponibles, las baterías secundarias de litio desarrolladas a principios de los 90 son el centro de atención, ya que tienen una tensión operativa más alta y una densidad energética significativamente más alta en comparación con las baterías convencionales como, por ejemplo, baterías de Ni-MH, baterías de N-Cd y baterías de ácido sulfúrico-plomo que usan un electrolito acuoso.

Además, dado que ha habido una creciente necesidad de proveer dichas baterías secundarias de litio con alta salida y alta densidad energética, ha aumentado el riesgo de ignición y explosión y el desarrollo de baterías secundarias de litio ha provocado la degradación de la seguridad. Sin embargo, la seguridad de la batería es una consideración esencial al desarrollar baterías secundarias de litio, además de la alta capacidad y la alta salida. Por consiguiente, existe una necesidad de mejorar la seguridad de las baterías.

El documento EP 3 147 971 A1 se refiere a un electrodo positivo y a una batería de iones de litio que incluye el mismo.

El documento WO 2016/038440 A1 se refiere a una batería secundaria de electrolito no acuoso.

Objeto de la invención**45 Problema técnico**

Cuando se lleva a cabo una prueba de penetración de clavos, una celda de batería experimenta un cortocircuito por un clavo que penetra a través de la celda de batería. Los inventores de la presente descripción han descubierto que la estabilidad de penetración de clavos puede mejorarse aumentando la resistencia de una capa de material activo adyacente a un colector de corriente cuando ocurre un cortocircuito de modo que puede reducirse la corriente de cortocircuito. La presente descripción se basa en este hallazgo.

La presente descripción está dirigida a proveer un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que tiene una seguridad mejorada mientras provee una salida inicial y características de ciclo a largo plazo iguales a las de la batería según la técnica relacionada, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Además, los inventores de la presente descripción se han centrado en el hecho de que una celda de batería que además incluye una capa de material conductor entre un colector de corriente y una capa de material activo tiene una porción que provoca un aumento de espesor pero no genera capacidad alguna de la celda de batería y, por consiguiente, provoca la pérdida de densidad energética.

Por lo tanto, un aspecto de la presente descripción pretende proveer un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que tiene estabilidad de penetración de clavos mejorada a través de un aumento de la resistencia durante la penetración del clavo, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

65

Otro aspecto de la presente descripción pretende proveer un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que tiene seguridad mejorada frente a la ignición y explosión, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Solución técnica

- 5 Según la invención, se provee un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que incluye:
un colector de corriente de electrodo positivo; y
- 10 una capa de material activo de electrodo positivo que incluye una porción de capa inferior que mira directamente al colector de corriente de electrodo positivo y una porción de capa superior apilada directamente sobre la superficie de la porción de capa inferior,
- 15 en donde cada una de la porción de capa superior y la porción de capa inferior de la capa de material activo de electrodo positivo incluye un material activo de electrodo positivo, polímero aglutinante y un material conductor, y
- 20 el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,0001-0,0004 S/cm, y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 10-59 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior, o
- 25 el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,008-0,015 S/cm, y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 10-30 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior, en donde el material activo de electrodo positivo y el polímero aglutinante contenido en la porción de capa superior son los mismos que los contenidos en la porción de capa inferior, y el material conductor usado para la porción de capa superior es el mismo que el usado para la porción de capa inferior, la electroconductividad estando determinada por el uso de un sistema de medición de resistencia de la potencia en una condición de presión de 19613,3 kg.m.s⁻² (2000 kgf).
- 30 Según una realización, se provee el electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la invención, en donde el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,0001-0,0004 S/cm e incluye $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), o
- 35 el materia activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,008-0,015 S/cm e incluye $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$).
- 40 Según una realización adicional, se provee el electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la realización descrita más arriba, en donde $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$) es $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$, y $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$) es $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$.
- 45 Según una realización adicional, se provee el electrodo positivo para una batería secundaria de litio según cualquiera de las realizaciones descritas más arriba, en donde la porción de capa inferior tiene un espesor igual a o más pequeño que el espesor de la porción de capa superior.
- 50 Según una realización adicional, se provee el electrodo positivo para una batería secundaria de litio según cualquiera de las realizaciones descritas más arriba, en donde el material conductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en negro de humo, grafito, fibras de carbono, nanotubos de carbono, polvo metálico, óxidos metálicos conductores y material conductor orgánico, o una combinación de dos o más de los mismos.
- 55 Según una realización adicional, se provee el electrodo positivo para una batería secundaria de litio según cualquiera de las realizaciones descritas más arriba, en donde el material activo de electrodo positivo es $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 12-57 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior, o
- 60 el material activo de electrodo positivo es $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 12-30 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior.
- 65 Según una realización adicional, se provee el electrodo positivo para una batería secundaria de litio según cualquiera de las realizaciones descritas más arriba, en donde el contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior es de 0,5-3,0 partes en peso en base a 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo de la porción de capa superior, y
- el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 0,3-2,0 partes en peso en base a 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo de la porción de capa inferior.

En otro aspecto, también se provee una batería secundaria de litio que incluye: el electrodo positivo según se define en cualquiera de las realizaciones precedentes; un electrodo negativo; y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

5 **Efectos ventajosos**

Según una realización de la presente descripción, la capa superior y la capa inferior de la capa de material activo están diseñadas para tener un contenido diferente de material conductor de modo que el electrodo positivo puede tener una resistencia que varía con la altura del electrodo positivo.

10 Según otra realización de la presente descripción, el electrodo positivo está diseñado para tener una resistencia que varía con la altura del electrodo positivo, mientras el contenido del material conductor en el contenido sólido que forma la capa de material activo no aumenta. Por consiguiente, es posible maximizar la carga del material activo.

15 Según incluso otra realización de la presente descripción, es posible proveer una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo y, por consiguiente, muestra una seguridad mejorada según lo determinado a través de una prueba de penetración de clavos y tiene características de ciclo mejoradas.

20 Según incluso otra realización de la presente descripción, es posible proveer un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que tiene características de ciclo mejoradas así como un efecto de seguridad de clavo mejorado, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Descripción de las figuras

25 Los dibujos anexos ilustran una realización preferida de la presente descripción y, junto con la descripción anterior, sirven para proveer una mayor comprensión de las características técnicas de la presente descripción y, por consiguiente, la presente descripción no se interpreta como limitada al dibujo.

30 La Figura 1 es una vista en corte que ilustra el electrodo positivo según el Ejemplo 1.

La Figura 2 es una vista en corte que ilustra el electrodo positivo según el Ejemplo Comparativo 1.

35 La Figura 3 es un gráfico que ilustra la resistencia de cada una de las celdas según el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1.

La Figura 4 es un gráfico que ilustra la resistencia de la porción de capa inferior en cada uno de los electrodos según los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos Comparativos 1 a 5.

Descripción detallada de la invención

40 De aquí en adelante, las realizaciones preferidas de la presente descripción se describirán en detalle con referencia a los dibujos anexos. Con anterioridad a la descripción, debe comprenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino que, más bien, deben interpretarse según los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente descripción según el principio de que el inventor puede definir los términos de manera apropiada para una mejor explicación.

50 Por lo tanto, la descripción propuesta en la presente memoria es solo un ejemplo preferible en aras de la ilustración solamente, que no pretende limitar el alcance de la descripción.

55 En un aspecto, se provee un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que incluye: un colector de corriente de electrodo positivo; y una capa de material activo de electrodo positivo que incluye una porción de capa superior y una porción de capa inferior, en donde cada una de la porción de capa superior y la porción de capa inferior de la capa de material activo de electrodo positivo incluye un material activo de electrodo positivo, polímero aglutinante y un material conductor, y el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,0001-0,0004 S/cm, y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 10-59 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior, o el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,008-0,015 S/cm, y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 10-30 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior.

60 Según su uso en la presente memoria, 'porción de capa inferior' significa una capa de material activo de electrodo positivo que mira directamente a un colector de corriente de electrodo positivo.

65 Según su uso en la presente memoria, 'porción de capa superior' significa una capa de material activo de electrodo positivo apilada sobre la superficie de la porción de capa inferior.

- Según una realización de la presente descripción, el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior tiene 10-59 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la capa superior, y el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,0001 S/cm -0,0004 S/cm, 0,0015 S/cm -0,0035 S/cm, o 0,002 S/cm - 0,003 S/cm.
- 5 Según una realización de la presente descripción, el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior tiene 10-30 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la capa superior, y el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,008 S/cm - 0,015 S/cm, 0,009 S/cm - 0,014 S/cm, o 0,01 S/cm - 0,012 S/cm.
- 10 Como se describe más arriba, un material activo de electrodo positivo que incluye porciones que tienen diferentes electroconductividades se usa para la presente descripción. Cuando se usa un material activo de electrodo positivo que tiene electroconductividad superior, puede reducirse el contenido de un material conductor contenido en la porción de capa inferior. En otras palabras, en este caso, el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior según el contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior puede ser más pequeño en comparación con el electrodo positivo que usa un material activo de electrodo positivo que tiene menor electroconductividad.
- 15 Según una realización particular de la presente descripción, el material activo de electrodo positivo puede tener una electroconductividad de 0,0001-0,0004 S/cm, y puede incluir $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$). En la presente memoria, $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$) puede ser $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$.
- 20 Según otra realización de la presente descripción, el material activo de electrodo positivo puede tener una electroconductividad de 0,008-0,015 S/cm, y puede incluir $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$). En la presente memoria, $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$) puede ser $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$.
- 25 Según incluso otra realización de la presente descripción, cuando el material activo de electrodo positivo es $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior puede ser de 11-58, o 12-57 partes en peso, en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior.
- 30 Según incluso otra realización de la presente descripción, cuando el material activo de electrodo positivo es $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior puede ser de 10-30, 11-30, o 12-30 partes en peso, en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior.
- 35 Según la presente descripción, cuando el contenido del material conductor en la porción de capa inferior es menor que el límite inferior, el electrodo positivo correspondiente tiene una conductividad excesivamente baja y, por consiguiente, la celda de batería no puede lograr su capacidad de manera suficiente. Cuando el contenido del material conductor en la porción de capa inferior es mayor que el límite superior, no es posible mejorar la seguridad de penetración de clavos derivada de una reducción en la conductividad de la porción de capa inferior.
- 40 Mientras tanto, según la presente descripción, cuando el material conductor se usa dentro del rango definido más arriba, es posible proveer un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que pasa una prueba de seguridad de clavos y muestra características de ciclo mejoradas usando el material activo de electrodo positivo en la manera descrita más arriba.
- 45 En otro aspecto de la presente descripción, se provee un electrodo positivo que incluye: un colector de corriente de electrodo positivo; y una capa de material activo de electrodo positivo que tiene una porción de capa superior y una porción de capa inferior, en donde la conductividad de la porción de capa inferior puede reducirse usando un material conductor para cada una de la porción de capa superior y la porción de capa inferior y usando un material conductor que tiene un área superficial específica más pequeña para la porción de capa inferior.
- 50 El área superficial específica del material conductor contenido en la porción de capa superior puede ser de 100-300 veces, 110-290 veces, o 120-280 veces el área superficial específica del material conductor contenido en la porción de capa inferior, tomada como 100.
- 55 Además, cuando el material conductor usado para la porción de capa inferior tiene un área superficial más pequeña y se usa en una cantidad más pequeña en comparación con la porción de capa superior, es posible mejorar el efecto de mejorar la seguridad de clavos de manera significativa.
- 60 La porción de capa superior y la porción de capa inferior pueden formarse para tener el mismo espesor o un espesor diferente. Cuando la porción de capa inferior que tiene menor conductividad se forma para tener un espesor más pequeño, la celda puede proveer una salida más mejorada o características a largo plazo. Según una realización, la
- 65

porción de capa inferior puede tener un espesor de alrededor de 5 µm o más. En particular, la porción de capa inferior puede tener un espesor de 6 µm -100 µm, 10 µm -95 µm, o 15 µm -90 µm. Cuando la porción de capa inferior se forma para tener un espesor de alrededor de 5 µm o más, es posible fabricar un electrodo cuando se considera el tamaño del material activo. También es posible mejorar la salida o rendimiento de la celda y proveer procesabilidad mejorada.

Según una realización de la presente descripción, el material activo de electrodo positivo puede incluir un material activo de electrodo positivo de gran diámetro y un material activo de electrodo positivo de pequeño diámetro.

Según otra realización de la presente descripción, cuando el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,0001-0,0004 S/cm, el material activo de electrodo positivo de gran diámetro puede tener un diámetro D50 de 8 µm -20 µm, y el material activo de electrodo positivo de diámetro pequeño puede tener un diámetro D50 de 3 µm-7 µm. En la presente memoria, el material activo de electrodo positivo que tiene una electroconductividad de 0,0001-0,0004 S/cm puede ser $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), en particular $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$.

Mientras tanto, en el caso del material activo de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo de gran diámetro y el material activo de electrodo positivo de diámetro pequeño, la relación de peso del material activo de electrodo positivo de gran diámetro y el material activo de electrodo positivo de pequeño diámetro puede ser 9: 1-8:2, 7:3-6:4, o 5:5.

Según una realización de la presente descripción, cuando el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,008 S/cm -0,015 S/cm, el material activo de electrodo positivo de gran diámetro puede tener un diámetro D50 de 8 µm - 20 µm, y el material activo de electrodo positivo de diámetro pequeño puede tener un diámetro D50 de 3 µm -7 µm. En la presente memoria, el material activo de electrodo positivo que tiene una electroconductividad de 0,008 S/cm - 0,015 S/cm puede ser $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), en particular $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$.

Mientras tanto, en el caso del material activo de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo de gran diámetro y el material activo de electrodo positivo de diámetro pequeño, la relación de peso del material activo de electrodo positivo de gran diámetro y el material activo de electrodo positivo de pequeño diámetro puede ser 9: 1-8:2, 7:3-6:4, o 5:5.

Es posible controlar la salida y rendimiento de celda en un nivel deseado mediante el control del diámetro pequeño, el diámetro grande y la relación de peso del diámetro pequeño y el diámetro grande según se describe más arriba. Además, es posible mejorar el efecto de mejorar la seguridad de penetración de clavos aumentando la proporción de peso del material activo de electrodo positivo de diámetro pequeño que tiene un área superficial específica grande.

Según una realización de la presente descripción, es posible minimizar el contenido del material conductor y maximizar el contenido del material activo designando el contenido diferente del material conductor contenido en cada una de la porción de capa superior y la porción de capa inferior del electrodo positivo. Por consiguiente, es posible proveer un alto nivel de carga del material activo.

Según la presente descripción, el mismo material activo y el mismo polímero aglutinante se usan para cada una de la porción de capa superior y la porción de capa inferior. Además, los ingredientes que forman la porción de capa superior y la porción de capa inferior, diferente del material conductor, pueden tener la misma relación composicional.

El material conductor no está particularmente limitado, siempre que sea un material electroconductor que no provoque cambios químicos en un dispositivo electroquímico. El material conductor usado para la porción de capa superior es el mismo que el usado para la porción de capa inferior. En general, el negro de humo, grafito, fibras de carbono, nanotubos de carbono, polvo metálico, óxidos metálicos conductores, materiales conductores orgánicos, etc., pueden usarse como el material conductor usado para la porción de capa superior y pueden ser los mismos que el usado para la porción de capa inferior, respectivamente. Productos comercialmente disponibles de materiales conductores incluyen negro de acetileno (comercializado por Chevron Chemical Company, Gulf Oil Company, etc.), negro de Ketjen EC (comercializado por ArmaK Company), Vulcan XC-72 (comercializado por Cabot Company), Super P (comercializado por MMM Company), o similar.

Según una realización de la presente descripción, el contenido del material conductor usado para la porción de capa superior puede ser de 0,5-3,0 partes en peso, 0,7-2,9 partes en peso, o 0,9-2,8 partes en peso, en base a 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo usado para la porción de capa superior.

El contenido del material conductor usado para la porción de capa inferior puede ser de 0,3-2,0 partes en peso, 0,3-1,8 partes en peso, o 0,3-1,6 partes en peso, en base a 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo usado para la porción de capa inferior.

Cuando el contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior y la porción de capa inferior se encuentra dentro del rango definido más arriba, es posible mejorar la seguridad de clavos y proveer características de ciclo al menos iguales a las de la batería convencional.

- 5 El material activo de electrodo positivo usado para cada una de la porción de capa superior y la porción de capa inferior puede ser un óxido que contiene litio.

10 Según una realización de la presente descripción, el material activo de electrodo positivo es $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$). En este caso, el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 10-59 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior.

15 Según otra realización de la presente descripción, el material activo de electrodo positivo es $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{-Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$) y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 10-30 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior.

20 Cualquier polímero aglutinante usado de manera convencional en la técnica puede usarse sin limitación particular para cada una de la porción de capa superior y la porción de capa inferior. Por ejemplo, pueden usarse varios tipos de polímeros aglutinantes como, por ejemplo, fluoruro de polivinilideno-co-hexafluoruro propileno (PVDF-co-HFP), fluoruro de polivinilideno (PVDF), poliacrilonitrilo, polimetilmetacrilato, caucho de estireno-butadieno (SBR) o carboximetilcelulosa (CMC).

25 El colector de corriente usado para el electrodo positivo es un metal que tiene alta conductividad, y cualquier metal puede usarse sin limitación particular, siempre que permita la adhesión fácil del material activo de electrodo positivo y polímero aglutinante y no tenga reactividad en el rango de tensión de un dispositivo electroquímico. Ejemplos particulares del colector de corriente de electrodo positivo incluyen lámina hecha de aluminio, níquel o una combinación de ellos.

- 30 El electrodo negativo que puede usarse junto con el electrodo positivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metal de litio, un material carbonáceo y un compuesto metálico.

35 Ejemplos particulares del material carbonáceo incluyen carbono cristalino bajo y carbono cristalino alto. Ejemplos típicos de carbono cristalino bajo incluyen carbono blando y carbono duro. Ejemplos típicos de carbono cristalino alto incluyen grafito natural, grafito Kish, carbono pirolítico, fibras de carbono basadas en paso de mesofase, microperlas de mesocarbono, pasos de mesofase, y carbono cocido a alta temperatura como, por ejemplo, petróleo o coques derivados de brea de alquitrán de hulla.

40 Ejemplos particulares del compuesto metálico incluyen compuestos que contienen al menos un elemento metálico como, por ejemplo, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr y Ba. Aunque dicho compuesto metálico puede usarse en cualquiera de las formas, incluidos sustancia simple, aleación, óxidos (TiO_2 , SnO_2 , etc.), nitruro, sulfuro, boride y aleación con litio, sustancia simple, óxidos y aleación con litio pueden tener alta capacidad. En particular, compuestos metálicos que contienen al menos un elemento seleccionado de Si y Sn y pueden contener al menos un elemento seleccionado de Si, Ge y Gn pueden proveer a una batería mayor capacidad.

50 Ejemplos no restrictivos del colector de corriente para el electrodo negativo incluyen lámina hecha de cobre, oro, níquel, aleación de cobre o una combinación de ellos. Además, los sustratos que incluyen los materiales descritos más arriba pueden apilarse y usarse como el colector de corriente.

55 Cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo puede obtenerse mezclando un material activo, un material conductor, un polímero aglutinante y un disolvente de punto de ebullición alto para proveer dos tipos de lodo de material activo de electrodo que tienen un contenido diferente de material conductor, aplicando cada lodo de material activo de electrodo al colector de corriente para formar dos capas, llevando a cabo el secado y moldeo por presión, y llevando a cabo el tratamiento por calor a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ - $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas al vacío.

60 En incluso otro aspecto, se provee un dispositivo electroquímico que incluye: un conjunto de electrodos que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; un electrolito no acuoso inyectado en el conjunto de electrodos; y una carcasa de batería que recibe el conjunto de electrodos y el electrolito no acuoso, en donde al menos uno del electrodo positivo y el electrodo negativo es el electrodo según la presente descripción.

65 Según la presente descripción, el separador puede ser cualquier sustrato poroso usado para un dispositivo electroquímico. Ejemplos particulares del sustrato poroso pueden incluir una membrana porosa basada el poliolefina o red no tejida, pero no se limitan a ellos.

Ejemplos particulares de la membrana porosa basada en poliolefina incluyen una membrana formada por un polímero que incluye un polímero basado en poliolefina como, por ejemplo, polietileno (p. ej., polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad o polietileno de peso molecular ultra alto), polipropileno, polibutileno o polipenteno, solos o en combinación.

Además de la red no tejida basada en poliolefina, ejemplos particulares de la red no tejida incluyen una red no tejida formada por un polímero que incluye tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliéster, poliactal, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno o naftaleno de polietileno, solos o en combinación. La estructura de la red no tejida puede ser una red no tejida de filamento continuo o una red no tejida soplada en fusión que incluye fibras largas.

No hay limitación particular alguna en el espesor del sustrato poroso. El sustrato poroso puede tener un espesor de 5 μm - 50 μm . Además, el tamaño de poros presentes en el sustrato poroso y la porosidad no están particularmente limitados. Sin embargo, el tamaño de poro y la porosidad pueden ser de 0,0 μm , 1-50 μm y 10 %-95 %, respectivamente.

Mientras tanto, el sustrato poroso puede incluir además una capa de recubrimiento porosa que incluye partículas inorgánicas y un polímero aglutinante, en al menos una superficie del mismo, con el fin de mejorar la resistencia mecánica del separador que incluye el sustrato poroso e inhibir un cortocircuito entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

Mientras tanto, el electrolito no acuoso puede incluir un disolvente orgánico y una sal de electrolito. La sal de electrolito es una sal de litio. Cualquiera sal de litio usada de manera convencional para un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio puede usarse sin limitación particular. Por ejemplo, el anión de la sal de litio puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, o una combinación de dos o más de los mismos.

Ejemplos particulares del disolvente orgánico que pueden estar contenidos en el electrolito no acuoso pueden incluir los usados de forma convencional para un electrolito para una batería secundaria de litio sin limitación particular alguna. Por ejemplo, es posible usar éteres, ésteres, amidas, carbonatos lineales o carbonatos cíclicos solos o en combinación.

Ejemplos típicos del disolvente orgánico pueden incluir compuestos de carbonato como, por ejemplo, carbonatos cíclicos, carbonatos lineales o mezclas de los mismos.

Ejemplos particulares de los compuestos de carbonato cíclico incluyen cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), 1,2-butileno carbonato, 2,3-butileno carbonato, 1,2-pentileno carbonato, 2,3-pentileno carbonato, carbonato de vinileno y haluros del mismo, o una combinación de dos o más de los mismos. Ejemplos particulares de dichos haluros incluyen carbonato de fluoroetileno (FEC) pero no se limitan a ello.

Además, ejemplos particulares de los compuestos de carbonato lineal incluyen cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetilcarbonato (DMC), carbonato de dietilo (DEC), dipropil carbonato, carbonato de etilo metilo (EMC), carbonato de metilo propilo y carbonato de etilo propilo, o una combinación de dos o más de los mismos, pero sin limitación a ello.

En particular, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, que son carbonatos cíclicos entre los disolventes orgánicos de carbonato, tienen una constante dieléctrica alta y disocian la sal de litio en una fuente de electrolitos. Además, es posible preparar un electrolito que tiene alta electroconductividad cuando se usan dichos carbonatos cíclicos en combinación con carbonatos lineales constantes dieléctricos bajos de baja viscosidad como, por ejemplo, dimetilcarbonato y carbonato de dietilo, en una relación adecuada.

Además, entre los disolventes orgánicos, ejemplos particulares de los éteres pueden incluir cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter y etil propil éter, o una combinación de dos o más de los mismos, pero sin limitación a ello.

Entre los disolventes orgánicos, ejemplos particulares de los ésteres incluyen cualquiera seleccionado del grupo que consiste en metil acetato, etil acetato, propil acetato, metil propionato, etil propionato, propil propionato, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, δ -valerolactona y ϵ -caprolactona, o una combinación de dos o más de los mismos, pero sin limitación a ello.

La inyección del electrolito puede llevarse a cabo en una etapa adecuada durante el proceso de fabricación de una batería dependiendo del proceso de fabricación de un producto final y de las propiedades requeridas para un

producto final. En otras palabras, la inyección del electrolito puede llevarse a cabo antes del montaje de una batería o en la etapa final del montaje de una batería.

En la presente memoria, el dispositivo electroquímico incluye cualquier dispositivo que lleva a cabo la reacción electroquímica, y ejemplos particulares del mismo incluyen todos los tipos de baterías primarias, baterías secundarias, celdas de combustible, celdas solares o condensadores como, por ejemplo, dispositivos supercondensadores. En particular, las baterías secundarias pueden incluir baterías secundarias de litio, incluidas baterías secundarias metálicas de litio, baterías secundarias de iones de litio, baterías secundarias de polímero de litio o baterías de iones de polímero de iones de litio.

Modo para la descripción

En lo sucesivo, se describirán ejemplos de manera más detallada de modo que la presente descripción pueda comprenderse con facilidad. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden realizarse en muchas formas diferentes y no deben interpretarse como limitados a las realizaciones a modo de ejemplo establecidas en la presente memoria. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proveen de modo que la presente descripción será exhaustiva y completa, y con total transmisión del alcance de la presente descripción a las personas con experiencia en la técnica.

Ejemplo 1

(1) Fabricación de electrodo positivo

En primer lugar, el 96,9 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 1,1 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVDF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior. En la presente memoria, el material activo de electrodo positivo tuvo una electroconductividad de 0,0002 S/cm.

Luego, el 96,1 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 1,9 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVDF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior.

El lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior se recubrió primero sobre una lámina de aluminio en una cantidad de carga de 240 mg/25 cm² y se secó al vacío. Luego, el lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior se recubrió sobre la misma en la misma cantidad.

En la presente memoria, el contenido del material conductor usado para la porción de capa inferior fue de 57 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor usado para la porción de capa superior.

Mientras tanto, el material activo de electrodo positivo usado para el electrodo positivo y las propiedades físicas del mismo se muestran en la siguiente Tabla 1.

(2) Fabricación de electrodo negativo

El grafito natural se usó como un material activo de electrodo negativo, y 96,1 % en peso de grafito natural, 1 % en peso de Super-P (material conductor), 2,2 % en peso de SBR (polímero aglutinante) y 0,7 % de CMC se añadieron a agua como un disolvente para formar un lodo para un material activo de electrodo negativo. El lodo para un material activo de electrodo negativo se recubrió una vez sobre la lámina de cobre, seguido de secado y prensado, para proveer un electrodo negativo. En la presente memoria, el contenido de grafito natural fue de 150 g.

(3) Fabricación del separador

El polipropileno se orientó uniaxialmente a través de un proceso seco para obtener un separador microporoso que tiene un punto de fusión de 165 °C y un ancho de un lado de 200 mm.

(4) Fabricación de la batería secundaria de litio

El separador se interpuso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para obtener un conjunto de electrodos. Luego, el conjunto de electrodos se recibió en una carcasa de batería tipo bolsa y una solución electrolítica basada en 1M LiPF_6 carbonato se inyectó a la misma para acabar la batería.

Ejemplo 2

Una batería secundaria de litio se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el electrodo positivo se fabricó de la siguiente manera:

5 En primer lugar, 97,67 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como un material activo de electrodo positivo, 0,33 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVdF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior.

10 A continuación, 95,33 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como un material activo de electrodo positivo, 2,67 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVdF (polímero de aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior.

15 El lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior se recubrió primero sobre una lámina de aluminio en una cantidad de carga de $240 \text{ mg}/25 \text{ cm}^2$ y se secó al vacío. Luego, el lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior se recubrió sobre la misma en la misma cantidad.

20 En la presente memoria, el contenido del material conductor usado para la porción de capa inferior fue de 12 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor usado para la porción de capa superior. Mientras tanto, el material activo de electrodo positivo usado para el electrodo positivo y las propiedades físicas del mismo se muestran en la siguiente Tabla 1.

Ejemplos 3 y 4

25 Las baterías secundarias de litio se obtuvieron de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$ se usó como un material activo de electrodo positivo usado para la porción de capa superior y la porción de capa inferior, y el material activo de electrodo positivo se usó en la misma cantidad que se muestra en la siguiente Tabla 2. En la presente memoria, el material activo de electrodo positivo tuvo una electroconductividad de $0,01 \text{ S/cm}$.

30 Ejemplo Comparativo 1

Una batería secundaria de litio se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el electrodo positivo se fabricó de la siguiente manera:

35 En primer lugar, 96,5 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como un material activo de electrodo positivo, 1,5 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVDF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo. El lodo de material activo de electrodo positivo se recubrió sobre una lámina de aluminio en una cantidad de carga de $480 \text{ mg}/25 \text{ cm}^2$ y se secó al vacío para obtener un electrodo positivo. Mientras tanto, el material activo de electrodo positivo usado para el electrodo positivo y las propiedades físicas del mismo se muestran en la siguiente Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

45 Una batería secundaria de litio se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el electrodo positivo se fabricó de la siguiente manera:

50 En primer lugar, el 96,5 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 1,5 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVDF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior.

55 Luego, 96,5 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 1,5 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVDF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior.

60 El lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior se recubrió primero sobre una lámina de aluminio en una cantidad de carga de $240 \text{ mg}/25 \text{ cm}^2$ y se secó al vacío. Luego, el lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior se recubrió sobre la misma en la misma cantidad.

65 En la presente memoria, el contenido del material conductor usado para la porción de capa inferior fue de 100 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor usado para la porción de capa superior. Mientras tanto, el material activo de electrodo positivo usado para el electrodo positivo y las propiedades físicas del mismo se muestran en la siguiente Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 3

Una batería secundaria de litio se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el electrodo positivo se fabricó de la siguiente manera:

5 En primer lugar, 95,9 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 2,1 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVDF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior. Luego, 97,1 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 0,9 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVdF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior.

15 El lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior se recubrió primero sobre una lámina de aluminio en una cantidad de carga de $240 \text{ mg}/25 \text{ cm}^2$ y se secó al vacío. Luego, el lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior se recubrió sobre la misma en la misma cantidad.

20 En la presente memoria, el contenido del material conductor usado para la porción de capa inferior fue de 233 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor usado para la porción de capa superior. Mientras tanto, el material activo de electrodo positivo usado para el electrodo positivo y las propiedades físicas del mismo se muestran en la siguiente Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 4

25 Una batería secundaria de litio se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el electrodo positivo se fabricó de la siguiente manera:

30 En primer lugar, 96,84 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 1,16 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVdF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior. Luego, 96,16 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 1,84 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVdF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior.

35 El lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior se recubrió primero sobre una lámina de aluminio en una cantidad de carga de $240 \text{ mg}/25 \text{ cm}^2$ y se secó al vacío. Luego, el lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior se recubrió sobre la misma en la misma cantidad.

40 En la presente memoria, el contenido del material conductor usado para la porción de capa inferior fue de 63 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor usado para la porción de capa superior.

Ejemplo Comparativo 5

45 Una batería secundaria de litio se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el electrodo positivo se fabricó de la siguiente manera:

50 En primer lugar, 97,85 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 0,15 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVdF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior. Luego, 95,15 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 2,85 % en peso de negro de humo (material conductor) y 2 % en peso de PVdF (polímero aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como un disolvente para formar un lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior.

55 El lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa inferior se recubrió primero sobre una lámina de aluminio en una cantidad de carga de $240 \text{ mg}/25 \text{ cm}^2$ y se secó al vacío. Luego, el lodo de material activo de electrodo positivo para una porción de capa superior se recubrió sobre la misma en la misma cantidad.

60 En la presente memoria, el contenido del material conductor usado para la porción de capa inferior fue de 5 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor usado para la porción de capa superior. Mientras tanto, el material activo de electrodo positivo usado para el electrodo positivo y las propiedades físicas del mismo se muestran en la siguiente Tabla 1.

65 Ejemplos comparativos 6-8

ES 2 985 361 T3

Las baterías secundarias de litio se obtuvieron de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$ se usó como un material activo de electrodo positivo usado para la porción de capa superior y la porción de capa inferior, y el material activo de electrodo positivo se usó en la misma cantidad que se muestra en la siguiente Tabla 2. En la presente memoria, el material activo de electrodo positivo tuvo una electroconductividad de 0,01 S/cm.

5

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Composición de lodo de material activo de electrodo positivo para la porción de capa inferior: $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$: negro de humo: PVDF (% de peso)	96,9 : 1,1 : 2	97,67 : 0,33 : 2	96,5 : 1,5 : 2	96,5 : 1,5 : 2	95,9 : 2,1 : 2	96,84 1,16 : 2	97,85 0,15 : 2
Composición de lodo de material activo de electrodo positivo para la porción de capa superior: $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$: negro de humo: PVDF (% de peso)	96,1 : 1,9 : 2	95,33 : 2,67 : 2		96,5 : 1,5 : 2	97,1 : 0,9 : 2	96,16 1,84 : 2	95,15 2,85 : 2
Contenido de material conductor en porción de capa inferior (% en peso)	1,1	0,33	1,5	1,5	2,1	1,16	0,15
Contenido de material conductor en porción de capa superior (% en peso)	1,9	2,67		1,5	0,9	1,84	2,85
Contenido de material conductor usado para porción de capa inferior en base a 100 partes en peso de contenido de material conductor usado para porción de capa superior (partes en peso)	57	12	-	100	233	63	5
Espesor de porción de capa inferior (um)	70	70	140	70	70	70	70
Espesor de porción de capa superior (um)	70	70		70	70	70	70
Prueba de seguridad de clavo	PASAR	PASAR	FALLAR	FALLAR	FALLAR	FALLAR	PASAR
Prueba de ciclo/mantenimiento de capacidad (%) (después de 500 ciclos)	90 %	87 %	87 %	90 %	87 %	88 %	75 %
Resultado de prueba de resistencia de porción de capa inferior (ohm*cm ²)	0,305	0,34	0,22	0,137	0,205	0,28	0,42

Tabla 2

	Ej. 3	Ej. 4	Ej. Comp. 6	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 8
Composición de lodo de material activo de electrodo positivo para porción de capa inferior: $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$: negro de humo: PVDF (% de peso)	97,3 : 0,7 : 2	97,67 : 0,33 : 2	96,9 : 1,1 : 2	97,25 : 0,7 5 : 2	97,85 : 0,15 : 2
Composición de lodo de material activo de electrodo positivo para porción de capa superior: $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$: negro de humo: PVDF (% de peso)	95,7 : 2,3 : 2	95,33 : 2,67 : 2	96,1 : 1,9 : 2	95,75 : 2,2 5 : 2	95,15 : 2,85 : 2

ES 2 985 361 T3

	Ej. 3	Ej. 4	Ej. Comp. 6	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 8
superior: (Li(Ni _{0,8} Co _{0,1} Mn _{0,1})O ₂ : negro de humo: PVDF (% en peso)					
Contenido de material conductor en porción de capa inferior (% en peso)	0,7	0,33	1,1	0,75	0,15
Contenido de material conductor en porción de capa superior (% en peso)	2,3	2,67	1,9	2,25	2,85
Contenido de material conductor usado para porción de capa inferior en base a 100 partes en peso de contenido de material conductor usado para porción de capa superior (partes en peso)					
Espesor de porción de capa inferior (um)	70	70	70	70	70
Espesor de porción de capa superior (um)	70	70	70	70	70
Prueba de seguridad de clavo	PASAR	PASAR	FALLAR	FALLAR	PASAR
Prueba de ciclo/ Mantenimiento de capacidad (%) (después de 500 ciclos)	85	83	85	84	75
Resultado de prueba de resistencia de porción de capa inferior (ohm*cm ²)	0,405	0,42	0,28	0,38	0,475

Ejemplos de prueba

5 Método para determinar LA electroconductividad del material activo de electrodo positivo

La electroconductividad de un material activo de electrodo positivo se determinó usando un sistema de medición de resistencia de potencia (Carver Co. b&c) en una condición de presión de 2000 kgf.

10 Comparación de resistencia EIS

Cada una de las baterías según el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 se analizó para evaluar su resistencia a través de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). Los resultados se muestran en la Figura 3.

15 EIS es un método para calcular la resistencia aplicando un potencial eléctrico de 10 mV a una frecuencia de 500 kHz a 50 mHz en un modo de corriente alterna, en donde el tamaño de un semiciclo significa resistencia a la transferencia de carga. Con referencia a la Figura 3, el Ejemplo 1 muestra una resistencia a la transferencia de carga que no es significativamente diferente de la resistencia a la transferencia de carga del Ejemplo Comparativo 1.
20 Esto demuestra que el Ejemplo 1 mantiene un rendimiento de salida de celda igual al del Ejemplo Comparativo 1.

Prueba para la resistencia en porción de capa inferior de electrodo positivo

25 Para determinar la resistencia de un electrodo, una sonda se usó para aplicar corriente a un par de electrodos externos de una fuente de corriente constante y para medir la tensión entre un par de electrodos internos. De esta manera, se determinó la resistencia del electrodo. La resistencia es una medición de resistencia del electrodo obtenida usando un sistema de medición de resistencia del electrodo comercializado por Hioki Co. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2 y en la Figura 4.

30 Prueba de penetración de clavos

Para llevar a cabo una prueba de penetración de clavos, se permitió que un cuerpo metálico en forma de clavo penetre a través de una celda a una velocidad predeterminada de modo que la seguridad de la celda se determinó observando si la celda provoca la ignición o explosión o no debido a la sobrecorriente momentánea.

35 En particular, la prueba de penetración de clavos se llevó a cabo de la siguiente manera:

Cada una de las baterías según los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se cargó totalmente a una tensión de 4,2 V y se permitió que un clavo con un diámetro de 3 mm penetre a través del centro de la celda. Luego, se observó cada celda para determinar si provoca ignición o no. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

5 Prueba de rendimiento de ciclo

10 Cada una de las baterías secundarias de litio según los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos Comparativos 1-5 se cargó a temperatura ambiente a 4,2 V en una condición CC-CV a 0,33 C, y se descargó a 2,5 V en un modo de corriente constante a 0,33 C. Esto se repitió durante 500 ciclos para determinar el mantenimiento de la capacidad. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 En particular, como puede verse en la Tabla 1, la resistencia de la porción de capa inferior del electrodo según el Ejemplo 1 es más alta en comparación con el Ejemplo Comparativo 1. Sin embargo, como puede verse a partir de la Figura 3, el Ejemplo 1 muestra un rendimiento de salida de celda general igual al del Ejemplo Comparativo 1.

20 Además, como puede verse en la Tabla 1, los Ejemplos 1 y 2 tienen una resistencia más alta en comparación con los Ejemplos Comparativos 1 a 3. En el caso de los Ejemplos 1 y 2, las baterías pasaron la prueba de penetración de clavos. Sin embargo, los Ejemplos Comparativos 1 a 3 no pudieron pasar la prueba de penetración de clavos. Esto sugiere que los Ejemplos muestran una resistencia más alta del material activo de electrodo positivo en la porción adyacente al colector de corriente (a saber, en la porción de capa inferior) para reducir una corriente de cortocircuito y, por consiguiente, pasar la prueba de penetración de clavos.

25 Como puede verse en la Tabla 1, el Ejemplo 2 tiene una resistencia más alta en comparación con el Ejemplo Comparativo 4. En el caso del Ejemplo Comparativo 4, el contenido del material conductor es más pequeño en la porción de capa inferior en comparación con la porción de capa superior, pero incluye una cantidad mayor de material conductor en comparación con el Ejemplo 2. Por consiguiente, el Ejemplo Comparativo 4 muestra un aumento insuficiente de resistencia, lo cual resulta en una falla en la prueba de penetración de clavos. Por otro lado, en el caso del Ejemplo 2, la porción de capa inferior tiene una resistencia de interfaz mayor y, por consiguiente, puede pasar la prueba de penetración de clavos. Mientras tanto, en el caso del Ejemplo Comparativo 5, la batería pasa la prueba de penetración de clavos pero tiene un pobre rendimiento de ciclo debido a una cantidad excesivamente pequeña de material conductor, como puede verse a partir de la Tabla 1. En particular, en comparación con el Ejemplo 2 en donde el contenido del material conductor de la porción de capa inferior es de 12 partes en peso en base a la de la porción de capa superior, el Ejemplo Comparativo 5 en donde el contenido del material conductor de la porción de capa inferior es de 5 partes en peso en base a la de la porción de capa superior muestra un rendimiento de ciclo correspondiente a alrededor del 75 % del rendimiento de ciclo del Ejemplo 2. Puede verse que el Ejemplo 2 que tiene un rendimiento de ciclo de alrededor del 12 % más alto que el del Ejemplo Comparativo 5 muestra un rendimiento de ciclo significativamente mejorado.

40 Mientras tanto, cada una de las baterías secundarias de litio según los Ejemplos 3 y 4 y los Ejemplos Comparativos 6-8 se cargó a temperatura ambiente a 4,2 V en una condición CC-CV a 0,33 C, y se descargó a 2,5 V en un modo de corriente constante a 0,33 C. Esto se repitió durante 300 ciclos para determinar el mantenimiento de la capacidad. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

45 Como puede verse a partir de la Tabla 2, los Ejemplos 3 y 4 tienen un contenido del material conductor de la porción de capa inferior de 10-30 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor de la porción de capa superior. A diferencia de los Ejemplos Comparativos 6 y 7 que no se encuentran dentro del rango definido más arriba, los Ejemplos 3 y 4 pasan la prueba de seguridad de clavos. Esto demuestra que las baterías secundarias de litio según los Ejemplos 3 y 4 tienen seguridad mejorada.

50 Mientras tanto, en el caso del Ejemplo Comparativo 8, aunque pasa la prueba de seguridad de clavos, muestra un rendimiento de ciclo significativamente degradado en comparación con los Ejemplos 3 y 4 debido a una cantidad excesivamente pequeña de material conductor contenido en la porción de capa inferior.

55 Los Ejemplos 3 y 4 y los Ejemplos Comparativos 6-8 tienen una electroconductividad mayor del material activo de electrodo positivo, en comparación con los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos Comparativos 1-5.

60 Como puede verse a partir de las Tablas 1 y 2, en el caso de los Ejemplos 3 y 4 que usan un material activo de electrodo positivo que tiene mayor electroconductividad, es posible proveer un electrodo positivo no solo con rendimiento de ciclo mejorado sino también con resistencia a la penetración de clavos mejorada en la prueba de seguridad de penetración de clavos usando 10-30 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior en base a 100 partes del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior.

65 Debe comprenderse que la descripción detallada se provee a modo de ilustración solamente y varios cambios y modificaciones pueden llevarse a cabo sin apartarse del alcance de la invención como se define en las siguientes reivindicaciones. Por lo tanto, las realizaciones descritas en la presente memoria no pretenden limitar el alcance de

la presente descripción sino que solo son en aras de la ilustración, y el alcance de la presente descripción no se limita a ello.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que comprende:

5 un colector de corriente de electrodo positivo; y

una capa de material activo de electrodo positivo que incluye una porción de capa inferior que mira directamente al colector de corriente de electrodo positivo y una porción de capa superior apilada directamente sobre la superficie de la porción de capa inferior,

10 en donde cada una de la porción de capa superior y la porción de capa inferior de la capa de material activo de electrodo positivo comprende un material activo de electrodo positivo, polímero aglutinante y un material conductor, y

15 el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,0001 S/cm - 0,0004 S/cm, y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 10-59 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior, o

20 el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,008 S/cm - 0,015 S/cm, y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es 10-30 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior,

en donde el material activo de electrodo positivo y el polímero aglutinante contenido en la porción de capa superior son los mismos que los contenidos en la porción de capa inferior, y

25 el material conductor usado para la porción de capa superior es el mismo que el usado para la porción de capa inferior, la electroconductividad determinándose mediante el uso de un sistema de medición de resistencia de potencia en una condición de presión de 19613,3 kg.m.s⁻² (2000 kgf).

30 2. El electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,0001 S/cm - 0,0004 S/cm y comprende $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), o

35 el material activo de electrodo positivo tiene una electroconductividad de 0,008 S/cm - 0,015 S/cm y comprende $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$).

3. El electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 2, en donde $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$) es $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$, y $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$) es $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$.

40 4. El electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la porción de capa inferior tiene un espesor igual a o más pequeño que el espesor de la porción de capa superior.

45 5. El electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el material conductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en negro de humo, grafito, fibras de carbono, nanotubos de carbono, potencia metálica, óxidos metálicos conductores y material conductor orgánico, o una combinación de dos o más de los mismos.

50 6. El electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el material activo de electrodo positivo es $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 0,7$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$) y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 12-57 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior, o

55 el material activo de electrodo positivo es $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0,7 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$) y el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 12-30 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior.

60 7. El electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el contenido del material conductor contenido en la porción de capa superior es de 0,5-3,0 partes en peso en base a 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo de la porción de capa superior, y

el contenido del material conductor contenido en la porción de capa inferior es de 0,3-2,0 partes en peso en base a 100 partes en peso del material activo del electrodo positivo de la porción de capa inferior.

65 8. Una batería secundaria de litio que comprende: el electrodo positivo según se define en cualquiera de las realizaciones 1 a 7; un electrodo negativo; y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

FIG. 1

Material Conductor 1,9%
Material Conductor 1,1%
Colector de Corriente

FIG. 2

Material Conductor 1,5%
Colector de Corriente

FIG. 3

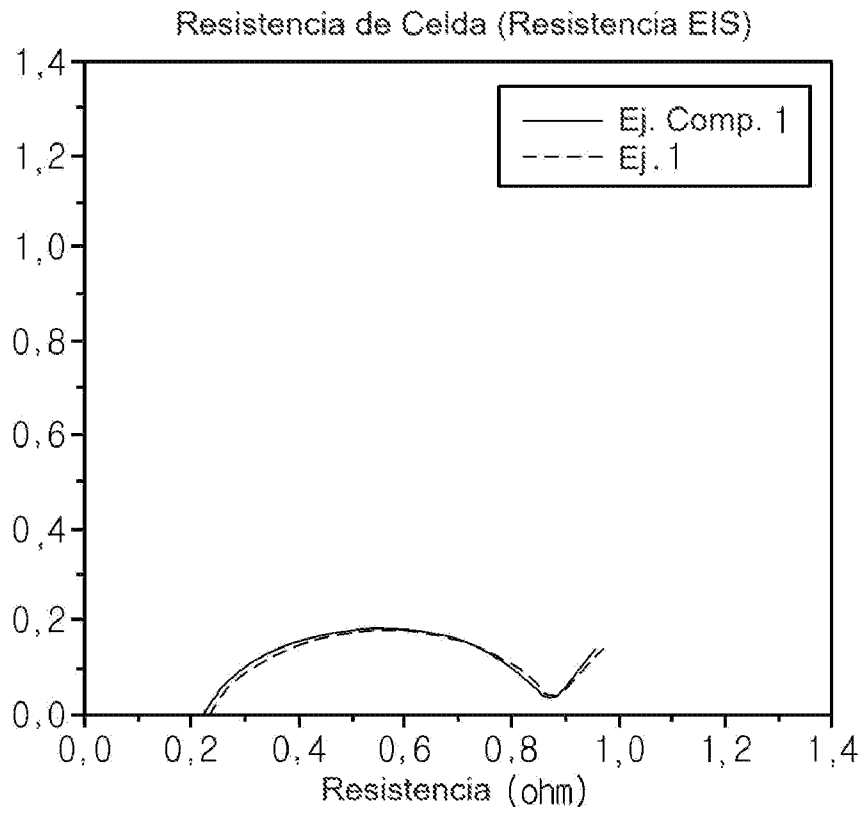


FIG. 4

