

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 066**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2020** **PCT/KR2020/013953**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2021** **WO21075830**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2020** **E 20876318 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 4016674**

54 Título: **Método para producir un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio y material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio producido mediante el mismo**

30 Prioridad:

14.10.2019 KR 20190127314

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KWAK, MIN;
KIM, TAE GON;
YOO, TAE GU;
PARK, SIN YOUNG y
LEE, BO RAM

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 990 066 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para producir un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio y material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio producido mediante el mismo

Campo técnico

Campo técnico

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

Antecedentes de la técnica

A medida que han aumentado el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, ha aumentado rápidamente la demanda de baterías secundarias como fuente de energía. Entre tales baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y tensión, larga vida útil de ciclo y baja tasa de autodescarga.

Como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de litio, se usa un óxido de litio-metal de transición. Entre tales óxidos de litio-metal de transición, se ha usado principalmente un óxido de litio-cobalto, tal como LiCoO_2 , que tiene una alta tensión funcional y excelentes propiedades de capacidad. Sin embargo, el LiCoO_2 tiene propiedades térmicas muy deficientes debido a la desestabilización de la estructura cristalina según se somete a la deslitiación, y también es costoso. Por tanto, el LiCoO_2 presenta una limitación a la hora de usarse como fuente de alimentación en un campo tal como un vehículo eléctrico o similar en una gran cantidad.

Como material para reemplazar al LiCoO_2 , se han desarrollado un óxido de metal compuesto de litio-manganeso (LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , o similares), un compuesto de fosfato de litio-hierro (LiFePO_4 , o similares), un óxido de metal compuesto de litio-níquel (LiNiO_2 , o similares), y similares. Entre los materiales anteriores, se ha llevado a cabo activamente investigación y desarrollo sobre un óxido de metal compuesto de litio-níquel que tiene una alta capacidad reversible de aproximadamente 200 mAh/g, implementando de ese modo fácilmente una batería de alta capacidad. Sin embargo, en comparación con el LiCoO_2 , el LiNiO_2 tiene una estabilidad térmica más baja, y presenta el problema de que, cuando se produce un cortocircuito interno debido a la presión externa o similar en un estado cargado, se descompone el propio material activo de electrodo positivo, provocando la rotura y la ignición de una batería. Por consiguiente, como método para mejorar la estabilidad térmica del LiNiO_2 , que es baja, mientras se mantiene su excelente capacidad reversible, se ha desarrollado $\text{LiNi}_{1-\alpha}\text{Co}_\alpha\text{O}_2$ ($\alpha=0,1\sim0,3$), en el que una parte del níquel se sustituye por cobalto, o un óxido de metal de litio-níquel-cobalto, en el que una parte del níquel se sustituye por Mn, Co o Al.

Sin embargo, en cuanto al óxido de metal de litio-níquel-cobalto, debido al fuerte aumento del precio del cobalto, se ha estudiado activamente un material de electrodo positivo sin Co que no contiene cobalto, o un material de electrodo positivo rico en Ni que contiene Ni en exceso, en cuanto a coste y densidad de energía.

Mientras tanto, en comparación con una composición rica en Co que se ha usado normalmente y en la que se usa cobalto en exceso, el material de electrodo positivo sin Co o el material de electrodo positivo rico en Ni presenta el problema de tener una baja conductividad eléctrica del material activo de electrodo positivo y ser vulnerable a la humedad. Con el fin de resolver el problema anterior, se ha intentado formar una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie del material de electrodo positivo descrito anteriormente usando una brea y similares. Sin embargo, en el caso de una capa de recubrimiento de carbono, existe la desventaja de que debe acompañarse un tratamiento térmico a alta temperatura para la carbonización, y cuando se realiza el tratamiento térmico a alta temperatura, un elemento de carbono sobre una superficie reacciona con el oxígeno en la superficie de un material de electrodo positivo y se reduce, lo que provoca que el número de oxidación del material de electrodo positivo cambie en gran medida, dando como resultado el deterioro del rendimiento del material de electrodo positivo.

El documento CN 107681138 A se refiere a un material de electrodo positivo modificado con material absorbente de carbono a alta temperatura a base de litio.

El documento KR 2013-0109785 A se refiere a un material activo de electrodo compuesto que incluye un núcleo y una capa de recubrimiento formada sobre el núcleo, en el que la capa de recubrimiento incluye un material a base de carbono poroso.

El documento JP 2019-149356 A describe un material activo de electrodo con recubrimiento carbonoso que tiene una estructura cristalina ortorrómbica y partículas secundarias que son agregados de partículas primarias, en el que una película carbonosa cubre las partículas primarias del material activo de electrodo y las partículas secundarias.

Por tanto, ha habido una demanda de desarrollar un material activo de electrodo positivo que pueda mejorar la conductividad eléctrica y las propiedades de vida útil formando una capa de recubrimiento de carbono delgada y uniforme sobre la superficie del material activo de electrodo positivo sin cambio en el número de oxidación de la superficie de un material de electrodo positivo provocado por un procedimiento de tratamiento térmico a alta temperatura.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Con el fin de resolver el problema anterior, el primer aspecto de la presente invención proporciona un método para producir un material activo de electrodo positivo, método en el que un óxido de litio-metal de transición se somete a tratamiento superficial de manera mecánica con un material a base de carbono de una estructura hueca, de modo que se forma una capa de recubrimiento de carbono uniforme sobre la superficie del mismo.

El segundo aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo con conductividad mejorada teniendo una capa de recubrimiento de carbono formada sobre la superficie del mismo y teniendo un área de superficie específica BET baja de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos.

El tercer aspecto de la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo.

El cuarto aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un material activo de electrodo positivo, en el que el método incluye preparar un óxido de litio-metal de transición en forma de una partícula secundaria en la que están agregadas partículas primarias, mezclar el óxido de litio-metal de transición y un material a base de carbono de una estructura hueca que tiene una pluralidad de poros para formar una mezcla, y someter la mezcla a tratamiento superficial de manera mecánica para formar una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, en el que el material a base de carbono de una estructura hueca que tiene una pluralidad de poros tiene un área de superficie específica de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ o superior y un grado de grafitización tal como se mide según la siguiente descripción de 0,5 o superior.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo que incluye un óxido de litio-metal de transición en forma de una partícula secundaria en la que están agregadas partículas primarias, y una capa de recubrimiento de carbono formada sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, en el que la capa de recubrimiento de carbono se forma sobre la superficie de la partícula primaria y la superficie de la partícula secundaria del óxido de litio-metal de transición, y tiene un área de superficie específica BET de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo para una batería secundaria de litio.

Efectos ventajosos

Según la presente invención, puede proporcionarse un material activo de electrodo positivo que puede mejorar la conductividad eléctrica y las propiedades de vida útil dado que no hay ningún cambio en el número de oxidación de la superficie de un material de electrodo positivo y se forma una capa de recubrimiento de carbono delgada y uniforme porque no se realiza ningún tratamiento térmico a alta temperatura cuando se forma una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie de un óxido de litio-metal de transición.

Breve descripción de los dibujos

(a) de la figura 1 es una imagen de TEM de un material a base de carbono hueco que tiene una pluralidad de poros y se usa en los ejemplos de la presente invención, y (b) de la figura 1 es una imagen de SEM que muestra un material a base de carbono que tiene una estructura densa y se usa en los ejemplos comparativos 3 a 4;

la figura 2 son imágenes de SEM que muestran (a) un material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 2, (b) un material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 1, y (c) un material activo de electrodo positivo

del ejemplo 1;

la figura 3 son imágenes de SEM que muestran (a) un material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 2, (b) un material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 4, y (c) un material activo de electrodo positivo del ejemplo 1;

la figura 4 son imágenes de SEM que muestran (a) un material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 2, (b) un material activo de electrodo positivo del ejemplo 2, y (c) un material activo de electrodo positivo del ejemplo 1; y

la figura 5 son imágenes de SEM e imágenes de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX) de (a) un material activo de electrodo positivo del ejemplo 2, (b) un material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 3.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

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

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

En toda la presente memoria descriptiva, un "área de superficie específica" se mide mediante un método BET, y específicamente, puede calcularse a partir de la cantidad de adsorción de gas de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) usando un dispositivo Belsorp-mini II de BEL Japan Co., Ltd.

En toda la presente memoria descriptiva, un "grado de grafitización" significa un grado al que el carbono amorfo cambia de manera parcial o total a grafito cristalino, y puede confirmarse usando espectroscopía Raman. La estructura de un material a base de carbono puede analizarse de ese modo. En el espectro Raman de un material a base de carbono, una banda G es un pico que indica un enlace sp^2 del material a base de carbono, e indica un cristal de carbono sin defectos estructurales. Una banda D es un pico que indica un enlace sp^3 del material a base de carbono, y aumenta cuando se rompe un enlace atómico formado por el enlace sp^2 y se convierte en el enlace sp^3 . La banda D anterior aumenta cuando se generan alteraciones o defectos presentes en el material a base de carbono, de modo que es posible evaluar cuantitativamente el grado de generación de alteraciones o defectos calculando la razón (I_D/I_G) de la intensidad de pico máxima (I_D) de la banda D con respecto a la intensidad de pico máxima (I_G) de la banda G.

En toda la presente memoria descriptiva, una "partícula primaria" significa un cuerpo estructural primario de una única partícula, y una "partícula secundaria" significa un agregado en el que están agregadas partículas primarias mediante unión física o química entre las partículas primarias sin ningún procedimiento de agregación o ensamblaje intencionado para las partículas primarias que constituyen una partícula secundaria, es decir, un cuerpo estructural secundario.

Método para preparar un material activo de electrodo positivo

Los presentes inventores han hallado que, cuando se forma una capa de recubrimiento a base de carbono sobre un óxido de litio-metal de transición, si se usa un material a base de carbono que tiene una estructura específica y se forma la capa de recubrimiento a base de carbono mediante un método de mecanofusión en este momento, puede formarse una capa de recubrimiento de carbono uniforme y delgada sobre la superficie del mismo sin cambiar la estructura del óxido de litio-metal de transición, y han completado la presente invención.

Específicamente, un método para producir un material activo de electrodo positivo según la presente invención incluye preparar un óxido de litio-metal de transición en forma de una partícula secundaria en la que están agregadas partículas primarias, mezclar el óxido de litio-metal de transición y un material a base de carbono de una estructura hueca que tiene una pluralidad de poros para formar una mezcla, y someter la mezcla a tratamiento superficial de manera mecánica para formar una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, en el que el material a base de carbono de una estructura hueca que tiene una pluralidad de poros tiene un área de superficie específica de 200 m²/g o superior y un grado de grafitización (I_D/I_G) de 0,5 o superior.

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle el método para producir un material activo de electrodo positivo según la presente invención.

En primer lugar, con el fin de producir un material activo de electrodo positivo según la presente invención, se prepara un óxido de litio-metal de transición en forma de una partícula secundaria en la que están agregadas partículas primarias.

5 Por ejemplo, el óxido de litio-metal de transición puede ser una partícula secundaria formada mediante la agregación de partículas primarias que tienen un grano de cristal de 10 nm a 5.000 nm, preferiblemente de 10 nm a 3.000 nm. Dado que el óxido de litio-metal de transición se forma como una partícula secundaria en la que están agregadas partículas primarias, puede aumentarse la densidad de energía por volumen de un electrodo.

10 Además, dado que el óxido de litio-metal de transición se forma en forma de una partícula secundaria en la que están agregadas partículas primarias, el área de contacto entre el óxido de litio-metal de transición y una disolución de electrolito es grande y la distancia de desplazamiento de los iones de litio en el óxido de litio-metal de transición es corta, de modo que pueden mostrarse fácilmente propiedades de alta capacidad y alta potencia.

15 A continuación, se forma una mezcla mezclando el óxido de litio-metal de transición y un material a base de carbono de una estructura hueca que tiene una pluralidad de poros.

Según la presente invención, el material a base de carbono de una estructura hueca que tiene una pluralidad de poros puede tener un área de superficie específica de 200 m²/g o superior, preferiblemente de 200 m²/g a menos de 500 m²/g, más preferiblemente de 200 m²/g a 400 m²/g, y en este momento, el grado de grafitización (I_D/I_G) del mismo es de 0,5 o superior, preferiblemente de 0,5 a 2,0, lo más preferiblemente de 1,0 a 2,0.

20 Tal como se muestra en (a) de la figura 1, el material a base de carbono de una estructura hueca según la presente invención tiene una forma en la que están agregadas partículas que tienen baja cristalinidad. En este caso, dado que se produce fácilmente el colapso estructural por la fuerza aplicada desde el exterior, cuando se forma una capa de recubrimiento de carbono usando el mismo, el material a base de carbono se aplasta y se pone en contacto íntimo con la superficie del óxido de litio-metal de transición debido al colapso estructural del material a base de carbono por la fuerza aplicada desde el exterior, de modo que puede formarse una capa de recubrimiento de carbono hasta un grosor uniforme sobre la superficie de una partícula secundaria, y en particular, la capa de recubrimiento de carbono puede formarse uniformemente incluso en el límite entre partículas primarias. Como resultado, puede mejorarse la conductividad del material activo de electrodo positivo, y también puede mantenerse baja el área de superficie específica BET del mismo, de modo que pueden impedirse de antemano reacciones secundarias y similares con una disolución de electrolito debido a un aumento del área de superficie específica BET.

25 Por otro lado, tal como se muestra en (b) de la figura 1, un material a base de carbono que tiene una estructura densa tiene una forma en la que están agregadas partículas primarias entre sí, en el que las partículas primarias tienen una estructura densa en la que el interior de una partícula se rellena con tejidos de carbono y, como resultado, no se produce el colapso estructural. Por tanto, incluso si se aplica fuerza desde el exterior, no se produce el colapso estructural del material a base de carbono y con el material a base de carbono puede recubrirse el óxido de litio-metal de transición mientras se mantiene la cristalinidad, de modo que puede aumentar el área de superficie específica BET. Además, dado que el material a base de carbono forma una capa de recubrimiento a base de carbono sin el colapso estructural del mismo mediante adherencia a la superficie del óxido de litio-metal de transición, no se forma fácilmente una capa de recubrimiento de carbono en el límite entre partículas primarias, de modo que no es fácil formar una capa de recubrimiento de carbono uniforme.

30 En cuanto al óxido de litio-metal de transición y al material a base de carbono, el material a base de carbono puede mezclarse en una cantidad de 0,1 a 2 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 1 parte en peso basándose en 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición. Por ejemplo, cuando el material a base de carbono se mezcla en el intervalo descrito anteriormente, puede formarse una capa de recubrimiento de carbono uniforme en la superficie límite entre partículas primarias del óxido de litio-metal de transición, así como sobre toda la superficie del óxido de litio-metal de transición. Por otro lado, cuando el material a base de carbono supera 2 partes en peso basándose en 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición, se forma una capa de recubrimiento a base de carbono excesivamente gruesa. Por tanto, la capa de recubrimiento a base de carbono puede obstaculizar más bien la difusión de iones de litio, de modo que pueden deteriorarse las propiedades de entrada/salida de una batería.

35 A continuación, se forma una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición sometiendo la mezcla a tratamiento superficial de manera mecánica.

40 El tratamiento superficial de manera mecánica de la mezcla según la presente invención puede realizarse mediante un método de mecanofusión. Específicamente, el método de mecanofusión puede realizarse usando un dispositivo Nobilta en condiciones de procedimiento en seco en el que no se incluye adicionalmente ningún aditivo tal como un disolvente, un aglutinante, y similares. Específicamente, el método de mecanofusión puede realizarse mientras se agita un reactor a temperatura ambiente (20 °C) con una corriente de 3 a 15 A, una potencia de 0,2 a 5,5 W, y una velocidad de rotación de 500 a 6.000 rpm basándose en un dispositivo Nobilta de 0,5 l. El método de mecanofusión puede tener diferentes condiciones de corriente, potencia y velocidad de rotación dependiendo de la capacidad de un dispositivo. Por ejemplo, si se aumenta la capacidad de un dispositivo, puede aumentarse la potencia pero puede

disminuirse la velocidad de rotación. Específicamente, por ejemplo, cuando se usa un dispositivo Nobilta de 300 l de capacidad, el método de mecanofusión puede realizarse mientras se agita a una velocidad de rotación de 50 a 800 rpm a una potencia de 10 a 200 W. Dado que se mejora la dispersibilidad de las partículas mediante el método de mecanofusión descrito anteriormente, puede separarse un material de carbono a intervalos uniformes sobre la superficie de un óxido de litio-metal de transición para formar una capa de recubrimiento de carbono en el límite entre partículas primarias, así como sobre la superficie de una partícula secundaria.

Material activo de electrodo positivo

Además, la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo producido mediante el método descrito anteriormente, en el que el material activo de electrodo positivo incluye un óxido de litio-metal de transición en forma de una partícula secundaria en la que están agregadas partículas primarias, y una capa de recubrimiento de carbono formada sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición. La capa de recubrimiento de carbono se forma sobre la superficie de la partícula primaria y la superficie de la partícula secundaria del óxido de litio-metal de transición, y la capa de recubrimiento de carbono tiene un grosor de 500 nm o menos, preferiblemente de 5 nm a 100 nm, y tiene un área de superficie específica BET de 10 m²/g o menos.

Preferiblemente, el material activo de electrodo positivo según la presente invención tiene un área de superficie específica BET de 1,0 m²/g a 10 m²/g, preferiblemente de 1,0 m²/g a 6,0 m²/g, más preferiblemente de 1,0 m²/g a 3,0 m²/g. Cuando el área de superficie específica BET está en el intervalo descrito anteriormente, se minimiza el cambio en el área de superficie específica debido a la formación de una capa de recubrimiento de carbono, de modo que pueden suprimirse reacciones secundarias entre un material activo de electrodo positivo y una disolución de electrolito.

Además, el material activo de electrodo positivo según la presente invención tiene una conductividad eléctrica de polvo de $2,7 \times 10^{-3}$ S/cm a $10,0 \times 10^{-3}$ S/cm, preferiblemente de $4,0 \times 10^{-3}$ S/cm a $10,0 \times 10^{-3}$ S/cm, que se mide después de prensar el mismo aplicándole una fuerza de 5 kN a 20 kN, preferiblemente de 10 a 20 kN, lo más preferiblemente de 20 kN. Tal como se describió anteriormente, dado que la conductividad eléctrica del propio material activo de electrodo positivo aumenta en gran medida debido a la formación de la capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie, cuando se aplica el material activo de electrodo positivo a una batería, pueden mejorarse las propiedades electroquímicas de la batería, tales como las propiedades de entrada y salida, las propiedades de vida útil, y similares.

Electrodo positivo

Además, la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, incluyendo el electrodo positivo un material activo de electrodo positivo preparado mediante el método descrito anteriormente.

Específicamente, el electrodo positivo incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo y que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en una batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares. Además, el colector de corriente de electrodo positivo normalmente puede tener un grosor de 3 a 500 μm, y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente para mejorar la adhesión de un material activo de electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma, y un cuerpo no tejido.

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un material conductor y un aglutinante, junto con un material activo de electrodo positivo.

En este momento, el material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 al 99 % en peso, más específicamente del 85 al 98 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando se incluye en el intervalo de contenido anterior, pueden mostrarse excelentes propiedades de capacidad.

En este momento, el material conductor se usa para conferir conductividad a un electrodo, y puede usarse cualquier material conductor sin particular limitación siempre que tenga conductividad electrónica sin provocar ningún cambio químico en una batería que va a constituirse. Los ejemplos específicos del mismo pueden incluir grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, y fibra de carbono; polvo metálico o fibra metálica tal como cobre, níquel, aluminio, y plata; una fibra corta monocristalina conductora tal como una fibra corta monocristalina de óxido de zinc y una fibra corta monocristalina de titanato de potasio; un óxido de metal

conductor tal como un óxido de titanio; o un polímero conductor tal como un derivado de polifenileno, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El material conductor puede incluirse en una cantidad del 1 al 30 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El aglutinante sirve para mejorar la unión entre partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente. Los ejemplos específicos del mismo pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 al 30 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El electrodo positivo puede fabricarse según un método típico para fabricar un electrodo positivo, excepto porque se usa el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente. Específicamente, el electrodo positivo puede fabricarse aplicando una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo, que se prepara disolviendo o dispersando el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente y, selectivamente, un aglutinante y un material conductor en un disolvente, sobre un colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado y prensado. En este momento, el tipo y el contenido del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor son tal como se describieron anteriormente.

El disolvente puede ser un disolvente habitualmente usado en la técnica, y puede ser dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, agua, o similares. Puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. La cantidad del disolvente que va a usarse es suficiente si el disolvente puede disolver y dispersar el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor teniendo en cuenta el grosor de aplicación de una suspensión y el rendimiento de preparación, y después de eso, tener una viscosidad que pueda mostrar una excelente uniformidad de grosor durante la aplicación para fabricar un electrodo positivo.

Además, en otro método, el electrodo positivo puede fabricarse colando la composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre un soporte independiente y luego laminando una película obtenida mediante su desprendimiento del soporte sobre un colector de corriente de electrodo positivo.

Batería secundaria de litio

Además, la presente invención puede fabricar un dispositivo electroquímico que incluye el electrodo positivo. El dispositivo electroquímico puede ser específicamente una batería, un condensador, o similares, y más específicamente, puede ser una batería secundaria de litio.

Específicamente, la batería secundaria de litio incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo posicionado para estar orientado hacia el electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito. El electrodo positivo es el mismo que el descrito anteriormente y, por tanto, se omitirá una descripción detallada del mismo. A continuación en el presente documento, sólo se describirá con detalle el resto de los componentes.

Además, la batería secundaria de litio puede incluir además selectivamente una carcasa de batería para alojar un conjunto de electrodos compuesto por el electrodo positivo, el electrodo negativo, y el separador, y un elemento de sellado para sellar la carcasa de batería.

En la batería secundaria de litio, el electrodo negativo incluye un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo posicionada sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en una batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, y similares. Además, el colector de corriente de electrodo negativo normalmente puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm , y al igual que en el caso del colector de corriente de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo negativo para mejorar la adhesión de un material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma, y un cuerpo no tejido.

La capa de material activo de electrodo negativo incluye selectivamente un aglutinante y un material conductor además de un material activo de electrodo negativo.

Como material activo de electrodo negativo, puede usarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible. Los ejemplos específicos del mismo pueden incluir un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizado, y carbono amorfo; un material a base de (semi)metal que puede formar una aleación con litio tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, una aleación de Si, una aleación de Sn, o una aleación de Al; un óxido de (semi)metal que puede estar dopado y no dopado con litio tal como SiO_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , un óxido de vanadio, y un óxido de litio-vanadio; o un material compuesto que incluye el material a base de (semi)metal y el material carbonoso tal como un material compuesto de Si-C o un material compuesto de Sn-C, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, como material activo de electrodo negativo puede usarse una película delgada de litio metálico. Además, como material de carbono puede usarse la totalidad de carbono de baja cristalinidad, carbono de alta cristalinidad, y similares. Los ejemplos representativos del carbono de baja cristalinidad pueden incluir carbono blando y carbono duro, y los ejemplos representativos del carbono de alta cristalinidad pueden incluir grafito artificial o grafito natural irregular, plano, escamoso, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono a base de brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase, y carbono sinterizado a alta temperatura tal como coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad de 80 partes en peso a 99 partes en peso basándose en un peso total de 100 partes en peso de una capa de material activo de electrodo negativo.

El aglutinante es un componente para ayudar en la unión entre un material conductor, un material activo y un colector de corriente, y normalmente se añade en una cantidad de 0,1 partes en peso a 10 partes en peso basándose en un peso total de 100 partes en peso de una capa de material activo de electrodo negativo. Los ejemplos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho de nitrilo-butadieno, caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, y similares.

El material conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad de un material activo de electrodo negativo, y puede añadirse en una cantidad de 10 partes en peso o menos, específicamente de 5 partes en peso, basándose en un peso total de 100 partes en peso de la capa de material activo de electrodo negativo. El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra metálica; polvo metálico tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno, y similares.

Por ejemplo, la capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse aplicando un material de mezcla de electrodo negativo, que se prepara disolviendo o dispersando un material activo de electrodo negativo y selectivamente un aglutinante y un material conductor en un disolvente, sobre un colector de corriente de electrodo negativo, seguido de secado. Alternativamente, la capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse colando el material de mezcla de electrodo negativo sobre un soporte independiente, y luego laminando una película desprendida del soporte sobre un colector de corriente de electrodo negativo.

Mientras tanto, en la batería secundaria de litio, un separador es para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y para proporcionar una ruta de movimiento para los iones de litio. Puede usarse cualquier separador sin particular limitación siempre que se use normalmente como separador en una batería secundaria de litio. Particularmente, es preferible un separador que tenga alta capacidad de retención de humedad para un electrolito, así como baja resistencia al movimiento de iones de electrolito. Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa fabricada usando un polímero a base de poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibra de vidrio que tiene un alto punto de fusión, fibra de poli(tereftalato de etileno), o similares. Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente en una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

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

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

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

Como sal de litio puede usarse cualquier compuesto sin particular limitación siempre que pueda proporcionar los iones de litio usados en una batería secundaria de litio. Específicamente, como sal de litio, puede usarse LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, o similares. La sal de litio puede usarse en un intervalo de concentración de 0,1 M a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está en el intervalo anterior, el electrolito tiene una conductividad y una viscosidad adecuadas, mostrando de ese modo un rendimiento excelente, y los iones de litio pueden moverse eficazmente.

En el electrolito, con el fin de mejorar las propiedades de vida útil de una batería, suprimir la disminución de la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería, pueden incluirse adicionalmente una o más clases de aditivos, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato de haloalquileno tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, trietilfosfito, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glíma, triamida hexafluoróica, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, un colorante de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol o tricloruro de aluminio, y similares. En este momento, el aditivo puede incluirse en una cantidad de 0,1 a 5 partes en peso basándose en un peso total de 100 partes en peso del electrolito.

La batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención tal como se describió anteriormente muestra de manera estable una capacidad de descarga, propiedades de salida y propiedades de vida útil excelentes y, por tanto, es útil para dispositivos portátiles tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil y una cámara digital, y en el campo de coches eléctricos tales como un vehículo híbrido eléctrico (HEV).

Por consiguiente, según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria, y un bloque de baterías que incluye el mismo.

El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de uno o más dispositivos de tamaño mediano y grande, por ejemplo, una herramienta eléctrica, un coche eléctrico tal como un vehículo eléctrico (EV), un vehículo híbrido eléctrico (HEV) y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (PHEV), o un sistema de almacenamiento de energía.

La forma externa de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero puede ser una forma cilíndrica que usa una lata, una forma cuadrada, una forma de bolsa, una forma de botón, o similares.

La batería secundaria de litio según la presente invención puede usarse en una celda de batería que se usa como fuente de alimentación para un dispositivo de tamaño pequeño, y también puede usarse preferiblemente como celda unitaria para un módulo de batería de tamaño mediano y grande que incluye una pluralidad de celdas de batería.

Modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención con referencia a las realizaciones. Las realizaciones de la presente invención se proporcionan para describir más completamente la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

Se mezclaron un óxido de litio-metal de transición representado por $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ y negro de carbono de una

estructura hueca que tenía un área de superficie específica de 320 m²/g y un grado de grafitización (I_D/I_G) de 1,0 de manera que el negro de carbono era el 1 % en peso basándose en 500 g del óxido de litio-metal de transición. En primer lugar se introdujo la mezcla del ejemplo 1 anterior en un agitador de pintura (agitador clásico de Al 1400, Red Devil Co., Ltd) y luego se mezcló durante 60 minutos para dispersar uniformemente el óxido de metal de transición y el negro de carbono de una estructura hueca.

Se introdujo la mezcla anterior en un dispositivo de mecanofusión (Nobilta, Hosokawa Micron Co., Ltd) y luego se trató durante 10 minutos a 3.000 rpm para producir un material activo de electrodo positivo en el que se formó una capa de recubrimiento de carbono sobre el óxido de litio-metal de transición.

Ejemplo 2

Se produjo un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se realizó el mezclado de manera que el negro de carbono era el 1 % en peso basándose en 200 g del óxido de litio-metal de transición.

Ejemplo 3

Se produjo un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se realizó el mezclado de manera que el negro de carbono era el 1 % en peso basándose en 100 g del óxido de litio-metal de transición.

Ejemplo 4

Se produjo un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se realizó el mezclado de manera que el negro de carbono era el 1 % en peso basándose en 50 g del óxido de litio-metal de transición.

Ejemplo comparativo 1

Se produjo un material activo de electrodo positivo en una forma en la que se mezclaron uniformemente el óxido de litio-metal de transición y el negro de carbono introduciendo la mezcla del ejemplo 1 anterior en un agitador de pintura (agitador clásico de Al 1400, Red Devil Co., Ltd) y luego mezclando la misma durante 60 minutos.

Ejemplo comparativo 2

Se usó un óxido de litio-metal de transición que no tenía ninguna capa de recubrimiento de carbono formada sobre el mismo como material activo de electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 3

Se mezclaron un óxido de litio-metal de transición representado por $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ y negro de carbono de una estructura densa que tenía un área de superficie específica de 85 m²/g y un grado de grafitización (I_D/I_G) de 1,0 de manera que el negro de carbono era el 1 % en peso basándose en 200 g del óxido de litio-metal de transición.

Se introdujo la mezcla anterior en un dispositivo de mecanofusión (Nobilta, Hosokawa Micron Co., Ltd) y luego se trató durante 10 minutos a 3.000 rpm para producir un material activo de electrodo positivo en el que se formó una capa de recubrimiento de carbono sobre el óxido de litio-metal de transición.

Ejemplo comparativo 4

Se produjo un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 3, excepto porque se realizó el mezclado de manera que el negro de carbono era el 1 % en peso basándose en 500 g del óxido de litio-metal de transición.

Ejemplo comparativo 5

Se introdujo la mezcla del ejemplo comparativo 3 anterior en un agitador de pintura y luego se mezcló durante 60 minutos para producir un material activo de electrodo positivo en una forma en la que se mezclaron uniformemente el óxido de litio-metal de transición y el negro de carbono.

Ejemplo experimental 1

(1) Identificación de propiedades superficiales del material activo de electrodo positivo

Se confirmaron las propiedades superficiales del material activo de electrodo positivo de cada uno de los ejemplos 1

y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 y se muestran en la figura 2 a la figura 5.

En primer lugar, la figura 2 son imágenes de SEM que muestran (a) el material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 2, (b) el material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 1, y (c) el material activo de electrodo positivo del ejemplo 1. En este momento, el ejemplo comparativo 2 ((a) de la figura 2) es un material activo de electrodo positivo que no tenía ninguna capa de recubrimiento formada sobre la superficie del mismo. En comparación con (a) de la figura 2, en el caso del material activo de electrodo positivo del ejemplo 1, se confirmó que se recubrió uniformemente con una capa de recubrimiento a base de carbono la superficie del óxido de litio-metal de transición (la forma en la que se cubre la superficie de una partícula con una película de un tono gris en (c) de la figura 2). Por otro lado, en el caso del material activo de electrodo positivo producido en el ejemplo comparativo 1, puede confirmarse que estaban presentes residuos de una partícula de carbono adheridos sobre la superficie del mismo.

La figura 3 son imágenes de SEM que muestran (a) el material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 2, (b) el material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 4, y (c) el material activo de electrodo positivo del ejemplo 1. Tal como se muestra en (b) de la figura 3, cuando se recubrió con negro de carbono de una estructura densa, se confirmó que incluso cuando se formó una capa de recubrimiento de carbono mediante mecanofusión, las partículas de carbono no recubrieron uniformemente la superficie de una partícula, sino que se adhirieron al límite de las partículas primarias en forma de agregados.

La figura 4 son imágenes de SEM que muestran (a) el material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 2, (b) el material activo de electrodo positivo del ejemplo 2, y (c) el material activo de electrodo positivo del ejemplo 1. Observando (b) y (c) de la figura 4, se confirmó que el recubrimiento de carbono se formó uniformemente en su totalidad sobre la superficie de una partícula secundaria y en la superficie límite entre partículas primarias.

La figura 5 son imágenes de SEM e imágenes de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX) de (a) el material activo de electrodo positivo del ejemplo 2, (b) el material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 3. Tal como se muestra en (a) de la figura 5, en el caso del material activo de electrodo positivo del ejemplo 2, cuando se observa el dibujo de la derecha, puede confirmarse que el carbono, marcado en rojo, se aplicó y formó uniformemente sobre la superficie de una partícula. Por otro lado, observando (b) de la figura 5, en el caso del material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 3, se confirmó que incluso cuando se formó una capa de recubrimiento de carbono mediante un método de mecanofusión de la presente invención, el carbono no se aplicó uniformemente sobre la superficie de una partícula debido a la diferencia en los materiales a base de carbono, y se formó agregándose en partes.

(2) Área de superficie específica BET

Se midió el área de superficie específica del material activo de electrodo positivo de cada uno de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 5 mediante un método BET. Específicamente, se calculó el área de superficie específica del mismo a partir de la cantidad de adsorción de gas de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) usando un dispositivo Belsorp-mini II de BEL Japan Co., Ltd.

(3) Conductividad eléctrica de polvo del material activo de electrodo positivo (S/cm)

Se colocaron 5 g del material activo de electrodo positivo producido en cada uno de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 5 en un soporte, y luego se prensó mediante una fuerza de 20 kN aplicada al mismo. Usando un electrodo sólo de polvo de 4 sondas (Mitsubishi Chemical, sistema de resistencia al polvo (MCP=PD51)), se midió la conductividad eléctrica de polvo de cada uno de los materiales activos de electrodo positivo y se muestran en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Conductividad eléctrica (S/cm)	Área de superficie específica (m ² /g)
Ejemplo 1	$5,19 \times 10^{-3}$	1,60
Ejemplo 2	$4,80 \times 10^{-3}$	2,43
Ejemplo 3	$4,65 \times 10^{-3}$	2,85
Ejemplo 4	$2,97 \times 10^{-3}$	3,02
Ejemplo comparativo 1	$2,69 \times 10^{-3}$	3,49
Ejemplo comparativo 2	$2,17 \times 10^{-3}$	0,26
Ejemplo comparativo 3	$2,15 \times 10^{-3}$	1,89
Ejemplo comparativo 4	$2,35 \times 10^{-3}$	1,74

Ejemplo comparativo 5	$2,18 \times 10^{-3}$	2,25
-----------------------	-----------------------	------

Tal como se muestra en la tabla 1 anterior, los materiales activos de electrodo positivo producidos en los ejemplos 1 a 5 tenían una conductividad eléctrica de polvo de material activo de electrodo positivo mejorada en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 5.

Ejemplo experimental 2

Se fabricaron baterías secundarias de litio usando el material activo de electrodo positivo producido en cada uno de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 5, y se evaluó la capacidad de cada una de las baterías secundarias de litio que incluían el material activo de electrodo positivo de cada uno de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 5.

Específicamente, se mezclaron el material activo de electrodo positivo preparado en cada uno de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 y 5, un material conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVdF (KF9700) en una razón en peso de 97,5:1,0:1,5 en un disolvente de N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo. Se aplicó la suspensión de electrodo positivo sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio, se secó a 130 °C, y luego se prensó con rodillo para fabricar un electrodo positivo.

Mientras tanto, se mezclaron grafito artificial, que se usó como material activo de electrodo negativo, un material conductor de negro de carbono, y caucho de estireno-butadieno (SBR) y carboximetilcelulosa (CMC) como aglutinantes en una razón en peso de 96,1:0,5:2,3:1,1 en agua destilada para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo. Se aplicó la suspensión de material activo de electrodo negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo (Cu), se secó, y luego se prensó con rodillo para fabricar un electrodo negativo.

Se interpuso un separador a base de polietileno que tenía un grosor de 15 μm entre el electrodo positivo y el electrodo negativo fabricados anteriormente para fabricar un conjunto de electrodos, y se colocó el conjunto de electrodos en el interior de una carcasa de batería. Después de eso, se inyectó una disolución de electrolito en el interior de la carcasa para fabricar una batería secundaria de litio. En este momento, como disolución de electrolito, se usó una disolución de electrolito preparada disolviendo LiPF_6 1 M en un disolvente orgánico mixto en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 1:2 para fabricar una batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 5.

A continuación, se cargó cada una de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 5 hasta 4,25 V con una corriente constante de 0,2 C a 45 °C con un corte de 0,05 C. A continuación, se descargó cada una de las baterías secundarias de litio hasta 2,5 V con una corriente constante de 0,2 C para medir las capacidades de carga y descarga iniciales.

Después de eso, se realizó la carga con una corriente constante de 0,2 C hasta 4,25 V con un corte de 0,05 C, y luego se realizó la descarga con una corriente constante de 2,0 C hasta alcanzar 2,5 V. Se estableció el comportamiento de carga/descarga anterior como un ciclo, y se repitió 2 veces el ciclo. Después de eso, se midieron las propiedades de capacidad de descarga a 2,0 C con respecto a la capacidad de descarga a 0,2 C de cada una de las baterías secundarias de litio según los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 5 y se muestran en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Razón de capacidad de descarga a 2,0 C (% con respecto a la capacidad de descarga a 0,2 C)
Ejemplo 1	90,3
Ejemplo 2	88,1
Ejemplo 3	86,5
Ejemplo 4	79,9
Ejemplo comparativo 1	78,7
Ejemplo comparativo 2	75,5
Ejemplo comparativo 3	74,9
Ejemplo comparativo 4	73,6
Ejemplo comparativo 5	75,3

Tal como se muestra en la tabla 2 anterior, se confirmó que las propiedades de capacidad de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 4 eran superiores a las de las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 1

a 5.

REIVINDICACIONES

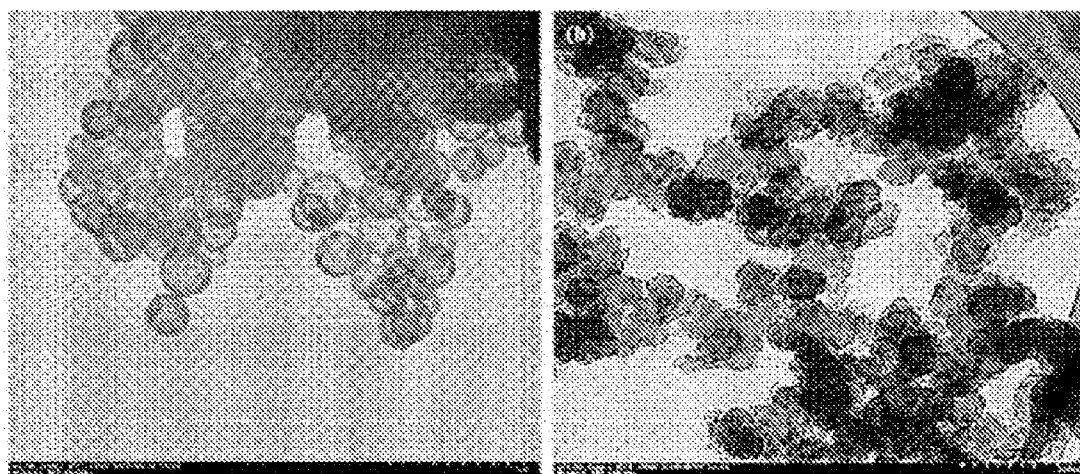
1. Método para producir un material activo de electrodo positivo, comprendiendo el método:
 - 5 preparar un óxido de litio-metal de transición en forma de una partícula secundaria en la que están agregadas partículas primarias;

mezclar el óxido de litio-metal de transición y un material a base de carbono de una estructura hueca que tiene una pluralidad de poros para formar una mezcla; y
10 someter la mezcla a tratamiento superficial de manera mecánica para formar una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición,

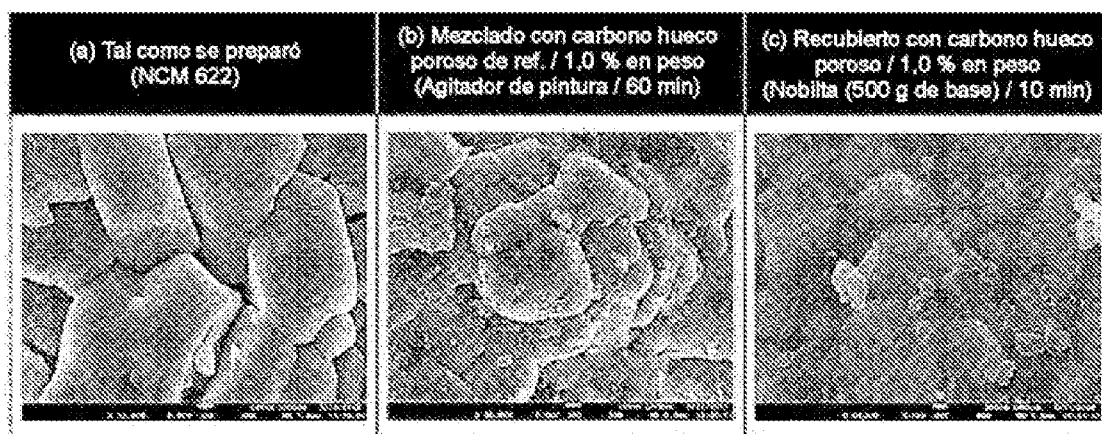
en el que el material a base de carbono de una estructura hueca que tiene una pluralidad de poros tiene un área de superficie específica de 200 m²/g o superior y un grado de grafitización tal como se mide según la descripción de 0,5 o superior.
15
 2. Método según la reivindicación 1, en el que el material a base de carbono se mezcla en una cantidad de 0,1 a 2 partes en peso basándose en 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición.
20
 3. Método según la reivindicación 1, en el que el tratamiento superficial de la mezcla de manera mecánica se realiza mediante un método de mecanofusión.
 4. Método según la reivindicación 1, en el que el material a base de carbono tiene un área de superficie específica de desde 200 m²/g hasta menos de 500 m²/g.
25
 5. Método según la reivindicación 1, en el que el material a base de carbono tiene un grado de grafitización tal como se mide según la descripción de desde 0,5 hasta 2,0.
 - 30 6. Material activo de electrodo positivo, que comprende:

un óxido de litio-metal de transición en forma de una partícula secundaria en la que están agregadas partículas primarias; y
35 una capa de recubrimiento de carbono formada sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, en el que la capa de recubrimiento de carbono se forma sobre una superficie de la partícula primaria y una superficie de la partícula secundaria del óxido de litio-metal de transición, y en el que el material activo de electrodo positivo tiene un área de superficie específica BET de 10 m²/g o menos.
40
 7. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 6, en el que el material activo de electrodo positivo tiene un área de superficie específica BET de 1,0 m²/g a 10,0 m²/g.
 8. Electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende el material activo de electrodo positivo según la reivindicación 6.
45
 9. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 8.

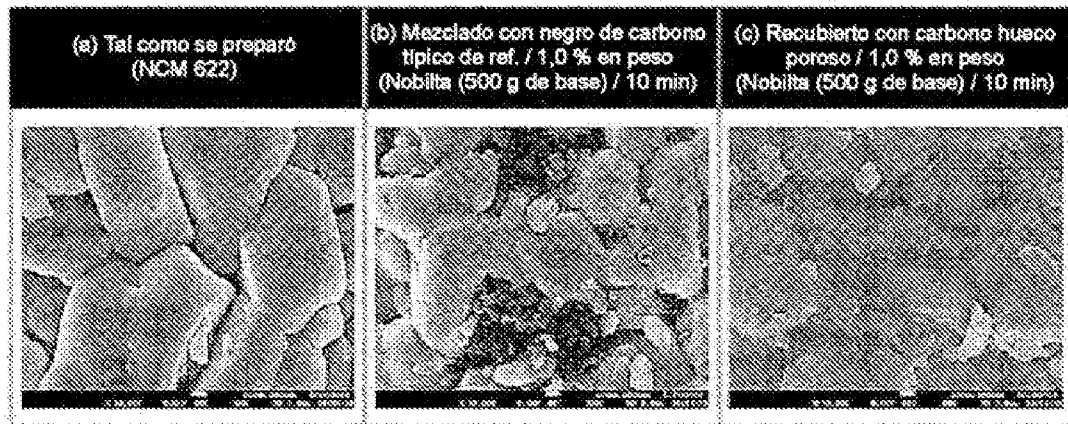
[FIG. 1]



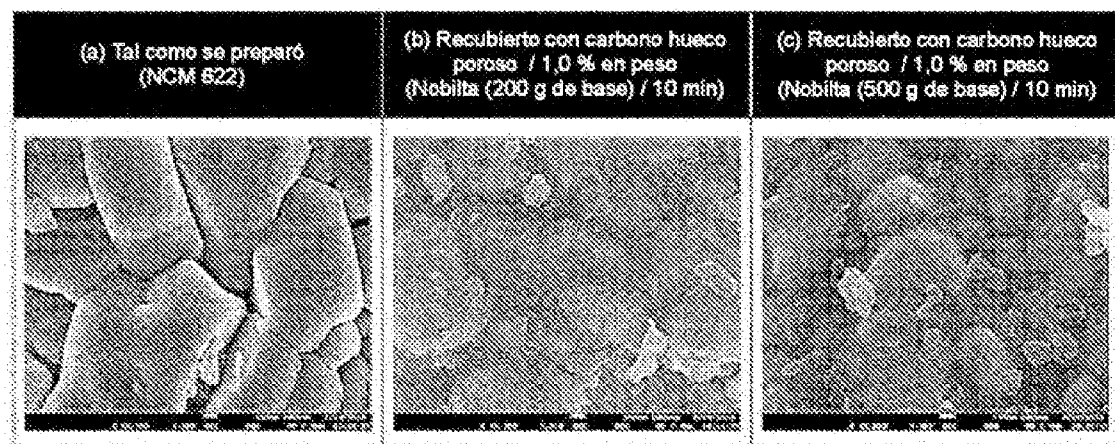
[FIG. 2]



[FIG. 3]



[FIG. 4]



[FIG. 5]

