

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 021 934**

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)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2021 PCT/KR2021/019664**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2022 WO22149767**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2021 E 21917929 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2025 EP 4261939**

54 Título: **Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio, método para preparar el mismo, y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

07.01.2021 KR 20210001809

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.05.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIM, TAEGON;
KIM, JEONGGIL;
KIM, MYEONGSOO y
KWAK, MIN**

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 021 934 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

Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio, método para preparar el mismo, y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5

[Campo técnico]

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio, a un método de preparación del mismo, y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo. Específicamente, la presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un óxido de litio-metal de transición sobre el que se forma una capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado, a un método de preparación del mismo, y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

10

[Antecedentes de la técnica]

A medida que aumentan las demandas y los avances tecnológicos de dispositivos móviles, han aumentado rápidamente las demandas de baterías secundarias como fuente de energía. Entre tales baterías secundarias, se ha comercializado y usado ampliamente una batería secundaria de litio que tiene una densidad de energía y una tensión altas, una vida útil por ciclo prolongada y una baja tasa de autodescarga.

20

Los óxidos de litio-metal de transición se usan como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de litio, y entre ellos, se ha usado principalmente el óxido de litio-cobalto, LiCoO_2 , que tiene una alta tensión de funcionamiento y excelentes propiedades de capacidad. Sin embargo, el LiCoO_2 tiene propiedades térmicas muy deficientes dado que la estructura cristalina se desestabiliza debido a la deslitiación, y también tiene limitaciones en cuanto a su uso masivo como fuente de alimentación en campos tales como vehículos eléctricos dado que es caro. Como material para sustituir al LiCoO_2 , se ha desarrollado óxido de litio-manganeso (LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , o similares), un compuesto de fosfato de litio-hierro (LiFePO_4 y similares), óxido de litio-níquel (LiNiO_2 , y similares), o similares. Entre ellos, se ha llevado a cabo investigación y desarrollo activamente sobre el óxido de litio-níquel, que tiene una alta capacidad reversible de aproximadamente 200 mAh/g, lo que facilita la implementación de una batería de gran capacidad. Sin embargo, el LiNiO_2 presenta problemas porque tiene una estabilidad térmica deficiente en comparación con el LiCoO_2 , y cuando se produce un cortocircuito interno debido a una presión externa durante la carga, se descompone el propio material activo de electrodo positivo, dando como resultado la ruptura y la ignición de la batería. Además, en comparación con el LiCoO_2 , el LiNiO_2 tiene las propiedades de baja conductividad eléctrica y vulnerabilidad a la humedad.

25

30

35

Con el fin de resolver estos problemas, se ha estudiado un recubrimiento de carbono que usa una brea de óxido de litio-metal de transición, pero es absolutamente necesario un procedimiento de tratamiento térmico a alta temperatura para la carbonización. En este caso, el elemento de carbono sobre la superficie reacciona con el oxígeno sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, se reduce, y como se cambia en gran medida el número de oxidación del óxido de litio-metal de transición, se deteriora bastante el rendimiento del material activo de electrodo positivo.

40

Por consiguiente, continúa en la técnica la investigación para mejorar el rendimiento de la batería secundaria de litio mejorando el componente o la estructura del material activo de electrodo positivo que comprende el óxido de litio-metal de transición.

45

El documento de patente 2 describe un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de iones de litio que incluye: partículas de material activo que incluyen uno o más compuestos que incluyen Li y un metal de transición; y una capa de recubrimiento que recubre al menos una parte de una superficie de las partículas de material activo. La capa de recubrimiento incluye al menos uno de grafeno o grafeno multicapa. La capa de recubrimiento tiene un espectro Raman con una banda G (un máximo de 1530 cm^{-1} a 1630 cm^{-1}), una banda D (un máximo de 1300 cm^{-1} a 1400 cm^{-1}), y una banda 2D (un máximo de 2650 cm^{-1} a 2750 cm^{-1}). Al menos la intensidad de la banda 2D normalizada con respecto a la intensidad de la banda G ($2D_{\text{int}}/G_{\text{int}}$) satisface $0,05 \leq 2D_{\text{int}}/G_{\text{int}}$.

50

55

El documento de patente 3 describe un electrodo de batería de iones de litio que contiene un material de electrodo positivo monocristalino recubierto con grafeno a escala nanométrica. La superficie del material de electrodo positivo monocristalino está cubierta con grafeno a escala nanométrica con una morfología específica que, según se afirma, no cambia la estructura de fases cristalinas original ni el tamaño del material de electrodo positivo monocristalino.

60

El documento de patente 4 describe un electrodo positivo para una batería secundaria no acuosa que incluye una capa de material activo que incluye una pluralidad de partículas de un material activo con una estructura de sal de roca en capas, grafeno que está en contacto superficial con la pluralidad de partículas del material activo, y un aglutinante.

65

El documento de patente 5 describe un material activo para una batería de litio recargable y una batería recargable,

incluyendo el material activo un núcleo de material activo; y una capa de grafito de película delgada sobre el núcleo.

El documento de patente 6 describe que se proporcionan cápsulas que comprenden láminas de grafito corrugado que forman una cubierta de grafito corrugado que encapsula una carga interna que comprende nanoestructuras de un segundo componente y materiales de ánodo para baterías de iones de litio que comprenden las cápsulas.

[Documentos de la técnica anterior]

[Documentos de patente]

(Documento de patente 1) Solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2017-0119973

(Documento de patente 2) Documento US 10 243 215 B2

(Documento de patente 3) Documento CN 111 969 204 A

(Documento de patente 4) Documento US 9 768 443 B2

(Documento de patente 5) Documento US 2012/034522 A1

(Documento de patente 6) Documento US 2013/344392 A1

[Divulgación]

[Problema técnico]

La presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio capaz de mejorar la funcionalidad de un material activo de electrodo positivo y mejorar el rendimiento de batería cuando se aplica a una batería secundaria de litio, recubriendo de manera delgada y uniforme un grafito corrugado sobre un óxido de litio-metal de transición, un método de preparación del mismo, y una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

[Solución técnica]

Según un primer aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un óxido de litio-metal de transición sobre el que se forma una capa de recubrimiento derivada de grafito corrugado.

En una realización de la presente invención, el grafito corrugado tiene un grosor de 0,1 a 10 nm.

En una realización de la presente invención, el grafito corrugado tiene un área de superficie específica BET superior a 400 m²/g.

En una realización de la presente invención, el grafito corrugado contiene del 0,1 al 3 % en peso de oxígeno basándose en el peso total del grafito corrugado.

En una realización de la presente invención, el grafito corrugado tiene un tamaño de 50 a 500 nm tal como se determina mediante el método descrito más adelante.

En una realización de la presente invención, el óxido de litio-metal de transición se selecciona de LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, Li₂MnO₃, LiMn₂O₄, Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂ (0<a<1, 0<b<1, 0<c<1, a+b+c=1), LiNi_{1-y}Co_yO₂ (0<y<1), LiCo_{1-y}Mn_yO₂, LiNi_{1-y}Mn_yO₂ (0<y<1), Li(Ni_aCo_bMn_c)O₄ (0<a<2, 0<b<2, 0<c<2, a+b+c=2), LiMn_{2-z}Ni_zO₄ (0<z<2), LiMn_{2-z}Co_zO₄ (0<z<2), y combinaciones de los mismos.

En una realización de la presente invención, la capa de recubrimiento derivada de grafito corrugado tiene un valor de I_D/I_G de 0,1 a 0,2 tal como se determina mediante el método descrito más adelante.

En una realización de la presente invención, la capa de recubrimiento derivada de grafito corrugado tiene un grosor de 1 a 500 nm.

En una realización de la presente invención, el óxido de litio-metal de transición sobre el que se forma la capa de recubrimiento derivada de grafito corrugado tiene una conductividad eléctrica de 1,0×10⁻² a 1,0×10 S/cm tal como se determina mediante el método descrito más adelante.

En una realización de la presente invención, el óxido de litio-metal de transición sobre el que se forma la capa de recubrimiento derivada de grafito corrugado tiene un área de superficie específica BET de 2 a 10 m²/g.

Según un segundo aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un método de preparación del material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio tal como se describió anteriormente, que comprende la etapa de recubrir un grafeno corrugado sobre un óxido de litio-metal de transición para formar una capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado sobre el óxido de litio-metal de transición.

En una realización de la presente invención, el valor de I_D/I_G de la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado es del 30 al 70 % del valor de I_D/I_G del grafeno corrugado tal como se determina mediante el método descrito más adelante.

En una realización de la presente invención, el grafeno corrugado se recubre sobre el óxido de litio-metal de transición mediante un método de mecanofusión.

[Efectos ventajosos]

El material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la presente invención tiene una estructura en donde se forma una capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado delgada y uniforme sobre un óxido de litio-metal de transición recubriendo un grafeno corrugado de grosor delgado sobre el óxido de litio-metal de transición.

En el material activo de electrodo positivo, la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado delgada y uniforme confiere eficazmente conductividad eléctrica al óxido de litio-metal de transición.

Cuando el material activo de electrodo positivo se aplica a una batería secundaria de litio, se mejora el rendimiento de la batería secundaria de litio, particularmente la capacidad de descarga a una alta tasa C.

[Descripción de los dibujos]

La figura 1 son imágenes de SEM de grafeno corrugado a modo de ejemplo; la figura 1A es una imagen observada a un aumento ($\times 100.000$), y la figura 1B es una imagen observada a un aumento ($\times 10.000$).

La figura 2 es una imagen de SEM de NCM 622 que no está recubierto con un material a base de carbono.

La figura 3 es una imagen de SEM del material activo de electrodo positivo según el ejemplo 1.

La figura 4 es una imagen de SEM del material activo de electrodo positivo según el ejemplo comparativo 1.

La figura 5 es una imagen de SEM del material activo de electrodo positivo según el ejemplo comparativo 2.

La figura 6 es una imagen de SEM del material activo de electrodo positivo según el ejemplo comparativo 3.

La figura 7 es una imagen de SEM del material activo de electrodo positivo según el ejemplo comparativo 4.

[Mejor modo]

Las realizaciones proporcionadas según la presente invención pueden lograrse todas ellas mediante la siguiente descripción. Debe entenderse que la siguiente descripción describe realizaciones preferidas de la presente invención y que la presente invención no se limita necesariamente a las mismas.

Cuando las condiciones y los métodos para medir las propiedades descritas en la presente memoria descriptiva no se describen específicamente, las propiedades se miden usando las condiciones y los métodos de medición generalmente usados por los expertos en la técnica.

Material activo de electrodo positivo y método de preparación del mismo

La presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un óxido de litio-metal de transición sobre el que se forma una capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado.

El "grafeno corrugado" es una materia prima usada antes de recubrirse sobre óxido de litio-metal de transición, y tiene una estructura en donde se corruga en zigzag grafeno en forma de placa delgada. Dado que el grafeno corrugado puede existir en la capa de recubrimiento en un estado en donde la estructura descrita anteriormente se colapsa en función del método de recubrimiento, la capa de recubrimiento formada usando el grafeno corrugado como materia prima se expresa como "capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado" en la presente memoria descriptiva.

En general, el grafeno se prepara de arriba a abajo, específicamente, se prepara una lámina de grafeno exfoliando químicamente grafito de bajo coste con un mecanismo de intercalación en un disolvente de ácido fuerte, y exfoliándola mecánicamente usando una fuerza de cizalladura en un disolvente al que se le añade un dispersante. Sin embargo, cuando el grafeno preparado de este modo se convierte a un estado de polvo, se produce un problema de reapilamiento en donde el grafeno se superpone y aglomera nuevamente y, por tanto, el grafeno preparado sólo en un estado de disolución dispersa mantiene su estado original y puede existir independientemente entre sí. Además, incluso si el óxido de grafeno preparado de este modo se reduce de manera térmica o química, la superficie sigue presentando daños y, por tanto, se produce el problema de deterioro de la calidad.

El grafeno corrugado según la presente invención se prepara de abajo a arriba, no de arriba a abajo, y específicamente, el grafeno corrugado se prepara, creciendo autónomamente en un procedimiento de plasma térmico de una sola etapa usando gas de metano como materia prima sin el uso de otros sustratos o catalizadores, tal como se muestra en la siguiente fórmula 1, y finalmente, tiene una estructura corrugada en forma de zigzag de pequeñas unidades de crecimiento:

[Fórmula 1]



La dispersibilidad se mejora en gran medida incluso cuando se usa como polvo propiamente dicho, dado que el grafeno corrugado preparado de este modo no presenta ningún fenómeno de aglomeración mutua ni siquiera en la fase de polvo, no en la fase de disolución, y la conductividad eléctrica también es excelente dado que se desarrolla bien sin defectos superficiales la estructura sp² característica del grafeno de alta calidad.

Según una realización de la presente invención, el grafeno corrugado tiene un grosor de 0,1 a 10 nm, preferiblemente de 0,5 a 5 nm, más preferiblemente de 1 a 3 nm. El grafeno corrugado puede mantener fácilmente una estructura corrugada en zigzag dado que su grosor es tan delgado como el intervalo descrito anteriormente.

Según una realización de la presente invención, el grafeno corrugado tiene un área de superficie específica BET de más de 400 m²/g, preferiblemente de 400 a 2.000 m²/g, más preferiblemente de 400 a 1.600 m²/g. El grafeno corrugado tiene un área de superficie específica BET relativamente grande dado que tiene una estructura corrugada en zigzag con un grosor delgado.

Según una realización de la presente invención, el grafeno corrugado contiene del 0,1 al 3 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 1,5 % en peso, más preferiblemente del 0,1 al 1 % en peso de oxígeno basándose en el peso total del grafeno corrugado. Dado que el grafeno corrugado se prepara en un procedimiento de plasma térmico de una sola etapa usando gas de metano como materia prima sin el uso de otros sustratos o catalizadores, tal como se describió anteriormente, su contenido de oxígeno es menor en comparación con el grafeno en forma de placa preparado en un procedimiento de oxidación general.

Según una realización de la presente invención, el grafeno corrugado tiene un tamaño de 50 a 500 nm, preferiblemente de 100 a 300 nm, más preferiblemente de 100 a 200 nm. En este caso, el tamaño significa la longitud del eje principal cuya distancia en línea recta desde un punto cualquiera del grafeno corrugado a otro punto es la más larga, basándose en una pieza de grafeno corrugado. Dado que el grafeno corrugado se prepara instantáneamente en un procedimiento de plasma térmico de una sola etapa usando gas de metano como materia prima sin el uso de otros sustratos o catalizadores, tal como se describió anteriormente, el grafeno escamoso delgado de tamaño relativamente pequeño con unidades de crecimiento cortas se observa como una estructura corrugada en zigzag. La estructura se confirma mediante las imágenes de SEM de grafeno corrugado a modo de ejemplo en las figuras 1A y 1B.

Según una realización de la presente invención, el grafeno corrugado tiene un valor de I_D/I_G de 0,3 a 0,5, preferiblemente de 0,3 a 0,4. El valor de I_D/I_G representa la razón de las intensidades relativas de los máximos de la banda D y la banda G en el espectro Raman, en donde cada una de las bandas se debe a la estructura de enlaces sp³, sp² de los átomos de carbono, indicando que cuanto más pequeño es el valor, mejor será la estructura en capas del grafeno, teniendo un enlace sp² una cristalinidad excelente sin defectos. El grafeno corrugado tiene un valor de I_D/I_G algo más grande que el del grafeno en forma de placa y mucho más pequeño que el del negro de carbono.

Según una realización de la presente invención, el grafeno corrugado tiene una conductividad eléctrica de 1,0×10² a 1,0×10³ S/cm, preferiblemente de 1,0×10² a 5,0×10² S/cm, más preferiblemente de 1,0×10² a 3,0×10² S/cm. Los materiales a base de carbono tales como el grafeno y el negro de carbono tienen básicamente una alta conductividad eléctrica y contribuyen a mejorar la conductividad eléctrica del óxido de litio-metal de transición que tiene una baja conductividad eléctrica, pero la conductividad eléctrica de los materiales a base de carbono se refleja en el óxido de litio-metal de transición como tal y, por tanto, es importante que el material a base de carbono se

recubra uniformemente sobre el óxido de litio-metal de transición con el fin de mejorar eficazmente la conductividad eléctrica.

5 El óxido de litio-metal de transición funciona como material activo de electrodo positivo sustancial para intercambiar electrones en el electrodo positivo de una batería secundaria de litio, y según una realización de la presente invención, el metal de transición en el óxido de litio-metal de transición tiene la forma de $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$ ($0 \leq x \leq 5$, $0 < y \leq 2$, $0 \leq z \leq 2$), en donde M se selecciona del grupo que consiste en Ni, Co, Mn, Fe, P, Al, Mg, Ca, Zr, Zn, Ti, Ru, Nb, W, B, Si, Na, K, Mo, V, y combinaciones de los mismos, y no está particularmente limitado dentro del intervalo anterior. Más específicamente, el óxido de litio-metal de transición se selecciona de LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , Li_2MnO_3 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$), $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), y combinaciones de los mismos.

15 El grafeno corrugado se recubre sobre el óxido de litio-metal de transición. Como método de recubrimiento, puede usarse un método generalmente usado en la técnica, pero puede usarse un método de recubrimiento capaz de formar una unión mecanoquímica para aumentar la fuerza de unión entre el óxido de litio-metal de transición y la capa de recubrimiento. Según una realización de la presente invención, la mezcla se recubre sobre el óxido de litio-metal de transición mediante un método de mecanofusión capaz de aplicar una alta fuerza de cizalladura. Cuando el grafeno corrugado se recubre sobre el óxido de litio-metal de transición mediante el método de mecanofusión, la estructura en zigzag del grafeno corrugado se colapsa de manera parcial o completa y, por tanto, puede recubrirse de manera delgada y uniforme sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición.

20 El grafeno corrugado se recubre sobre el óxido de litio-metal de transición para formar una capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado sobre el óxido de litio-metal de transición.

25 Según una realización de la presente invención, la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado tiene un grosor de 1 a 500 nm, preferiblemente de 1 a 300 nm, más preferiblemente de 1 a 100 nm. En particular, la estructura del grafeno corrugado puede colapsarse mediante un método de recubrimiento tal como el método de mecanofusión, de modo que el grafeno corrugado puede recubrirse de manera delgada y uniforme sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición.

30 Según una realización de la presente invención, la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado tiene un valor de I_D/I_G de 0,1 a 0,2, preferiblemente de 0,15 a 0,2. Tal como se describió anteriormente, teniendo en cuenta que el grafeno corrugado antes del recubrimiento tiene un valor de I_D/I_G de 0,3 a 0,5, el valor de I_D/I_G disminuye en un porcentaje significativa por el recubrimiento. Según una realización de la presente invención, el valor de I_D/I_G de la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado es del 30 al 70 %, preferiblemente del 35 al 65 %, más preferiblemente del 40 al 60 % del valor de I_D/I_G del grafeno corrugado. Dado que el valor de I_D/I_G se debe a la estructura de enlaces sp^2 , sp^3 de los átomos de carbono, la disminución del valor de I_D/I_G significa que el recubrimiento de grafeno corrugado en forma de zigzag se adhiere estrechamente a la superficie del material activo de forma plana más allá de un simple nivel de adhesión física y, en este momento, a medida que se resuelve la tensión estructural en forma de zigzag, se desarrolla la estructura sp^2 sobre el plano. Esto puede significar que, en este momento, a medida que se resuelven los defectos estructurales de los átomos de carbono en el interior del grafeno corrugado, se forma una capa de recubrimiento de carbono mecánica y químicamente más fuerte y más robusta.

45 Según una realización de la presente invención, el óxido de litio-metal de transición sobre el que se forma la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado tiene una conductividad eléctrica de $1,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10$ S/cm, preferiblemente de $1,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10^{-1}$ S/cm, más preferiblemente de $5,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10^{-1}$ S/cm. Dado que la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado delgada y uniforme confiere eficazmente conductividad eléctrica al óxido de litio-metal de transición, tiene una alta conductividad eléctrica en comparación con cuando se realiza el recubrimiento con otros materiales a base de carbono.

50 Según una realización de la presente invención, el óxido de litio-metal de transición sobre el que se forma la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado tiene un área de superficie específica BET de 2 a 10 m^2/g , preferiblemente de 2 a 7,5 m^2/g , más preferiblemente de 2 a 5 m^2/g . Tal como se describió anteriormente, el propio material de grafeno corrugado tiene una alta área de superficie específica BET de más de 400 m^2/g , pero durante el procedimiento de recubrimiento, a medida que la estructura en zigzag del grafeno corrugado se colapsa de manera parcial o completa para adherirse estrechamente a la superficie del material activo de forma plana, el área de superficie específica después del recubrimiento disminuye relativamente de manera significativa en comparación con antes del recubrimiento.

55 El material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la presente invención confiere eficazmente conductividad eléctrica al óxido de litio-metal de transición formando una capa de recubrimiento de grafeno delgada y uniforme usando grafeno corrugado como materia prima sobre el óxido de litio-metal de transición. Cuando el material activo de electrodo positivo puede aplicarse a una batería secundaria de litio, se mejora el rendimiento de la batería secundaria de litio, particularmente la capacidad de descarga a una alta tasa C.

Batería secundaria de litio

5 La presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, y un electrolito. En la batería secundaria de litio, el electrodo positivo y el electrodo negativo están colocados enfrentándose entre sí, y el separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. Un conjunto de electrodos del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador se aloja en un recipiente de batería, y el recipiente de batería se llena con el electrolito.

10 El electrodo positivo comprende un colector de corriente de electrodo positivo, y una capa de material activo de electrodo positivo que se forma sobre el colector de corriente de electrodo positivo e incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

15 En el electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin inducir cambios químicos en una batería, y por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido o aluminio, o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata, o similar, o similares. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener habitualmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo positivo para aumentar la adhesión del material activo de electrodo positivo. Puede usarse en diversas formas tales como, por ejemplo, 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 comprender un aditivo conductor y un aglutinante, junto con el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

25 El aditivo conductor se usa para conferir conductividad a un electrodo, y puede usarse sin ninguna limitación particular siempre que no provoque ningún cambio químico y tenga conductividad electrónica en la batería constituida. Los ejemplos específicos pueden incluir grafito tal como grafito natural y grafito artificial; materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, nanotubos de carbono de pared simple o de pared múltiple, fibras de carbono, grafeno, carbono activado, y fibras de carbono activado; polvos de metal o fibras de metal tales como cobre, níquel, aluminio, y plata; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos de metal conductor tales como óxido de titanio; y polímeros conductores tales como derivados de polifenileno; y similares, y entre ellos, puede usarse un solo tipo o una mezcla de dos o más tipos. El aditivo conductor puede incluirse habitualmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

40 El aglutinante sirve para mejorar la adhesión entre partículas del material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente de electrodo positivo. Los ejemplos específicos pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, y similares, y entre ellos, puede usarse un solo tipo o una mezcla de dos o más tipos. 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.

50 El electrodo positivo puede prepararse según un método de preparación de electrodo positivo convencional, excepto porque se usa el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente. Específicamente, puede prepararse aplicando, sobre un colector de corriente de electrodo positivo, una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo que comprende el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente, y, opcionalmente, el aglutinante y el aditivo conductor, seguido de secado y laminación. En este caso, el tipo y el contenido del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el aditivo conductor son tal como se describieron anteriormente.

55 El disolvente puede ser un disolvente generalmente usado en la técnica y puede incluir dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, agua, y similares, y entre ellos, puede usarse un solo tipo o una mezcla de dos o más tipos. La cantidad del disolvente usado es suficiente para tener una viscosidad capaz de disolver o dispersar el material activo de electrodo positivo, el aditivo conductor y el aglutinante teniendo en cuenta el grosor de aplicación de la suspensión y el rendimiento de producción, y mostrar una excelente uniformidad de grosor cuando se aplica posteriormente para preparar un electrodo positivo.

60 Como otro método, el electrodo positivo puede prepararse colando la composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre un soporte independiente, y después laminando, sobre el colector de corriente de electrodo positivo, una película obtenida desprendiéndola del soporte.

65

El electrodo negativo comprende un colector de corriente de electrodo negativo, y una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

5 La capa de material activo de electrodo negativo comprende opcionalmente un aglutinante y un aditivo conductor, junto con el material activo de electrodo negativo.

10 Como material activo de electrodo negativo, pueden usarse compuestos capaces de intercalar o desintercalar reversiblemente litio. Los ejemplos específicos pueden incluir materiales carbonosos tales como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizado y carbono amorfo; compuestos metálicos capaces de alearse con litio
15 tales como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, aleaciones de Si, aleaciones de Sn o aleaciones de Al; óxidos de metal capaces de dopar o desdopar litio tales como SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , óxidos de vanadio y óxidos de litio-vanadio; o materiales compuestos que incluyen los compuestos metálicos y los materiales carbonosos tales como un material compuesto de Si-C y un material compuesto de Sn-C; y similares, y entre ellos, puede usarse uno cualquiera o una mezcla de dos o más. Además, como material activo de electrodo negativo, puede usarse una película delgada de litio metálico. Además, como material carbonoso, puede usarse la totalidad de carbono de baja cristalinidad, carbono de alta cristalinidad, y similares. Los ejemplos representativos del carbono de baja cristalinidad incluyen carbono blando y carbono duro, y los ejemplos representativos del carbono de alta cristalinidad incluyen carbono cocido a alta temperatura tal como grafito artificial o grafito natural amorfo, en forma de placa, escamoso, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono a base de brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase, y coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo.

20 El aglutinante, el aditivo conductor y el colector de corriente de electrodo negativo pueden seleccionarse con referencia a las constituciones en el electrodo positivo descrito anteriormente, pero no se limitan a los mismos. Además, el método de formación de la capa de material activo de electrodo negativo sobre el colector de corriente de electrodo negativo puede incluir métodos de aplicación conocidos como en el electrodo positivo, pero no está particularmente limitado a los mismos.

25 En la batería secundaria de litio, el separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona un paso de migración para los iones de litio, y pueden usarse sin ninguna limitación particular los normalmente usados como separador en una batería secundaria de litio, y en particular, son preferibles los que tienen una excelente capacidad de absorción de electrolito al tiempo que tienen una baja resistencia a la migración de iones del electrolito. Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa fabricada de un polímero a base de poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada de dos o más capas de los mismos. Además, pueden usarse materiales textiles no tejidos porosos convencionales, por ejemplo, materiales textiles no tejidos fabricados de fibra de vidrio de 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 con el fin de garantizar resistencia al calor o resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente una estructura monocapa o multicapa.

30 El electrolito usado en la presente invención puede incluir, pero no se limita a, electrolitos líquidos orgánicos, electrolitos líquidos inorgánicos, electrolitos de polímero sólidos, electrolitos de polímero de tipo gel, electrolitos inorgánicos sólidos, electrolitos inorgánicos en estado fundido, y similares, que pueden usarse cuando se prepara una batería secundaria de litio.

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

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

60 La sal de litio puede usarse sin ninguna limitación particular siempre que sea un compuesto capaz de 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 se usa preferiblemente a una concentración dentro del intervalo de 0,1 a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio se incluye en el intervalo mencionado anteriormente, el electrolito tiene una conductividad y una viscosidad apropiadas, de modo que puede mostrarse un excelente rendimiento de electrolito y los iones de litio pueden migrar eficazmente.

Con el propósito de mejorar las propiedades de vida útil de la batería, suprimir la disminución de la capacidad de batería, mejorar la capacidad de descarga de la batería, y similares, el electrolito puede incluir adicionalmente, además de los componentes de electrolito, uno o más tipos de aditivos, por ejemplo, compuestos a base de carbonato de haloalquileno tales como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexametilfosfórica, derivados de nitrobenzoceno, azufre, colorantes de quinonimina, oxazolidinona N-sustituída, imidazolidina N,N-sustituída, dialquil éter de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol y tricloruro de aluminio. En este caso, el aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso basándose en el peso total del electrolito.

Tal como se describió anteriormente, la batería secundaria de litio que comprende el material activo de electrodo positivo según la presente invención muestra de manera estable una capacidad de descarga, propiedades de salida y una tasa de retención de capacidad excelentes y, por tanto, es útil en los campos de dispositivos portátiles tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil y una cámara digital, y vehículos eléctricos tales como un vehículo híbrido eléctrico (HEV).

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

El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de dispositivos de tamaño mediano a grande de uno cualquiera o más de herramientas eléctricas; vehículos eléctricos incluyendo vehículos eléctricos (EV), vehículos híbridos eléctricos y vehículos híbridos eléctricos enchufables (PHEV); o sistemas de almacenamiento eléctrico.

[Modo de llevar a cabo la invención]

A continuación en el presente documento, se presentarán ejemplos preferidos para ayudar en la comprensión de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó un material activo de electrodo positivo recubierto con grafeno corrugado mezclando grafeno corrugado (fabricante: Nanointegris Technologies, Inc.; producto: grafeno PureWave; grosor promedio: 2,4 nm; área de superficie específica BET: más de 400 m^2/g ; tamaño: 150-200 nm; contenido de oxígeno: 1 %) con $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NCM 622) en una razón en peso de 1:99, y después colocando la mezcla en un dispositivo de mecanofusión (fabricante: Hosokawa Micron Corporation; producto: Nobilta NOB-130) y accionándolo en las condiciones de 3.000 rpm durante 10 minutos.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un material activo de electrodo positivo recubierto con grafeno corrugado de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un dispositivo de mezclado mecánico sencillo (fabricante: Red Devil, Inc.; producto: agitador clásico 1400; condiciones: 60 Hz, 60 minutos) en lugar del dispositivo de mecanofusión cuando se realizó el recubrimiento con grafeno corrugado.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo recubierto con grafeno en forma de placa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó grafeno en forma de placa (fabricante: KNANO Graphene Technology Corporation Limited; producto: polvo de grafeno; grosor promedio: 100 nm; área de superficie específica BET: 51 m^2/g ; tamaño: 7 μm ; contenido de oxígeno: menos del 2 %) en lugar del grafeno corrugado.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un material activo de electrodo positivo recubierto con grafeno en forma de placa de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2, excepto porque se usó un dispositivo de mezclado mecánico sencillo (fabricante: Red Devil, Inc.; producto: agitador clásico 1400; condiciones: 60 Hz, 60 minutos) en lugar del dispositivo de

mecanofusión cuando se realizó el recubrimiento con grafeno en forma de placa.

Ejemplo comparativo 4

5 Se preparó un material activo de electrodo positivo recubierto con negro de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó negro de carbono (fabricante: Imerys; producto: Super C65) en lugar del grafeno corrugado.

Ejemplo comparativo 5

10 Se preparó un material activo de electrodo positivo recubierto con grafeno de la misma manera que en el ejemplo comparativo 4, excepto porque se usó un dispositivo de mezclado mecánico sencillo (fabricante: Red Devil, Inc.; producto: agitador clásico 1400; condiciones: 60 Hz, 60 minutos) en lugar del dispositivo de mecanofusión cuando se realizó el recubrimiento con negro de carbono.

15 Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1: Comparación de imágenes de SEM de los materiales activos de electrodo positivo preparados

20 Se tomaron fotografías del NCM 622 sobre el que no se recubrió ningún material a base de carbono (grafeno o negro de carbono) y de los materiales activos de electrodo positivo según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 4 usando microscopía electrónica de barrido (SEM) (aumento: $\times 50.000$). Las imágenes de SEM fotografiadas se muestran en la figura 2 (NCM 622), la figura 3 (ejemplo 1), la figura 4 (ejemplo comparativo 1), la figura 5 (ejemplo comparativo 2), la figura 6 (ejemplo comparativo 3) y la figura 7 (ejemplo comparativo 4).

30 Cuando se evalúan los materiales a base de carbono recubiertos basándose en la imagen de SEM (figura 2) del NCM 622 sobre el que no se recubre el material a base de carbono, en primer lugar, en el caso de grafeno corrugado, pudo confirmarse que cuando se realizó el recubrimiento usando un dispositivo de mezclado mecánico, la estructura del grafeno corrugado se mantuvo como tal, por lo que no se formó una capa de recubrimiento uniforme (figura 4), pero cuando se realizó el recubrimiento usando un dispositivo de mecanofusión, la estructura del grafeno corrugado se colapsó, por lo que se formó una capa de recubrimiento delgada y uniforme (figura 3).

35 Por el contrario, en el caso de grafeno en forma de placa, pudo confirmarse que cuando se realizó el recubrimiento usando un dispositivo de mezclado mecánico, el grafeno en forma de placa se agregó mutuamente y se produjo el fenómeno de aglomeración, por lo que no se formó una capa de recubrimiento uniforme (figura 6), e incluso cuando se usó un dispositivo de mecanofusión, el grafeno en forma de placa cubrió la superficie de NCM 622 como tal, por lo que no se formó una capa de recubrimiento uniforme (figura 5). Además, incluso en el caso de negro de carbono, pudo confirmarse que incluso cuando se usó un dispositivo de mecanofusión, el negro de carbono cubrió la superficie de NCM 622 debido a su agregación, por lo que no se formó una capa de recubrimiento uniforme (figura 7).

45 Ejemplo experimental 2: Comparación de conductividad eléctrica, área de superficie específica BET y valores de I_D/I_G de los materiales a base de carbono

50 Se midieron la conductividad eléctrica, el área de superficie específica BET y los valores de I_D/I_G antes y después del recubrimiento para los grafenos corrugados usados en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, los grafenos en forma de placa usados en los ejemplos comparativos 2 y 3, y el negro de carbono usado en los ejemplos comparativos 4 y 5, y se muestran en la tabla 1 a continuación. La conductividad eléctrica y el área de superficie específica BET son valores medidos para todo el material, y los valores de I_D/I_G son valores medidos para los materiales a base de carbono. Se colocaron 5 g de la muestra en un soporte, y después se laminaron aplicando una fuerza de 30 kN, y se midió la conductividad eléctrica con un dispositivo de medición de conductividad eléctrica (fabricante: Mitsubishi Chemical Corporation; producto: MCP-PD51) usando una sonda de 4 patillas. Se midió el área de superficie específica BET con un dispositivo de medición de área de superficie específica BET (fabricante: Nippon Bell Corporation; producto: BEL_SORP_MAX) desgasificando a 200 °C durante 8 horas y realizando adsorción/desorción de N_2 a 77 K. Se midió el valor de I_D/I_G analizando un espectro Raman con un láser de iones de Ar de 514,5 nm de longitud de onda mediante un espectrómetro Raman (fabricante: Jasco, Inc.; producto: NRS-2000B).

60 [Tabla 1]

Material a base de carbono	Condiciones de recubrimiento	Conductividad eléctrica (S/cm)	Área de superficie específica BET (m^2/g)	Valor de I_D/I_G	Tasa de cambio de valor de I_D/I_G (%)
----------------------------	------------------------------	--------------------------------	---	--------------------	--

Grafeno corrugado	Antes del recubrimiento	$2,22 \times 10^2$	402	0,37	-
	Después del recubrimiento en el ejemplo 1	$5,61 \times 10^{-2}$	3,83	0,18	48,6
	Después del recubrimiento en el ejemplo comparativo 1	$8,38 \times 10^{-3}$	5,08	0,34	91,9
Grafeno en forma de placa	Antes del recubrimiento	$1,84 \times 10^3$	51	0,22	-
	Después del recubrimiento en el ejemplo comparativo 2	$4,62 \times 10^{-3}$	0,63	0,17	77,3
	Después del recubrimiento en el ejemplo comparativo 3	$2,32 \times 10^{-3}$	0,78	0,21	95,5
Negro de carbono	Antes del recubrimiento	$1,76 \times 10$	115	1,09	-
	Después del recubrimiento en el ejemplo comparativo 4	$3,58 \times 10^{-3}$	1,59	1,05	96,3
	Después del recubrimiento en el ejemplo comparativo 5	$2,49 \times 10^{-3}$	1,84	1,08	99,1

* Tasa de cambio de valor de I_D/I_G (%) = valor de I_D/I_G después del recubrimiento / valor de I_D/I_G antes del recubrimiento \times 100. Según la tabla 1 anterior, a diferencia del grafeno en forma de placa y el negro de carbono, puede confirmarse que cuando se usa grafeno corrugado, se mantienen una conductividad eléctrica y un área de superficie específicas altas. Además, en el caso de usar grafeno corrugado, cuando se realizó el recubrimiento con un dispositivo de mecanofusión en lugar de un dispositivo de mezclado mecánico, la superficie se recubrió volviéndola suficientemente lisa como para reducir significativamente el área de superficie específica BET en comparación con la materia prima, y pudo mejorarse la conductividad eléctrica en aproximadamente 7 veces. Tal como puede confirmarse a partir de los valores de I_D/I_G , se determina que cuando se realizó el recubrimiento con grafeno corrugado usando un dispositivo de mecanofusión, la estructura en zigzag del grafeno corrugado se colapsa para adherirse estrechamente a la superficie, y a medida que se resuelve la tensión estructural, se alivian los defectos estructurales para enlazar sp^2 sobre el plano y se reduce considerablemente el valor de I_D/I_G y, por tanto, se mejora considerablemente la conductividad eléctrica al tiempo que se forma una capa de recubrimiento delgada y uniforme.

15 Ejemplo experimental 3: Evaluación de las propiedades de tasa C de las baterías secundarias de litio que usan los materiales activos de electrodo positivo del ejemplo 1 y de los ejemplos comparativos 1 a 5

20 Se fabricó un electrodo positivo mezclando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo del ejemplo 1 y de los ejemplos comparativos 1 a 5 con un aditivo conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVDF en un disolvente de N-metilpirrolidona en una razón en peso de 97,5:1:1,5 (material activo de electrodo positivo:aditivo conductor:aglutinante) para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo, aplicando la suspensión a una superficie de un colector de corriente de aluminio (cantidad de carga: 10-12 mg/cm²), seguido de secado a 130 °C, y después laminación.

25 Como electrodo negativo, se usó metal de litio, y se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para preparar un conjunto de electrodos. Se colocó el conjunto de electrodos en el interior de la carcasa de batería, y después se inyectó un electrolito en la carcasa para fabricar una batería secundaria de litio. En este caso, el electrolito se preparó disolviendo hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) 1,0 M en un disolvente orgánico que consistía en carbonato de etileno/carbonato de dimetilo/carbonato de etilo y metilo (razón en volumen de mezclado de EC/DMC/EMC = 3/4/3).

35 Se realizaron la medición de las capacidades de carga y descarga iniciales y la verificación de celda fabricando una batería de semicelda de botón mediante el método descrito anteriormente, y después cargando CC/CV a 0,1 C hasta 4,3 V a 25 °C, cargando a 0,005 C hasta el valor de corte, y descargando CC a 0,1 C hasta 3,0 V. Posteriormente, se cargó la batería fabricada a una corriente constante de 0,2 C hasta 4,25 V y a 0,05 C hasta el corte a 25 °C. Después, se midieron las capacidades de carga y descarga iniciales descargando a una corriente constante de 0,2 C hasta 2,5 V.

40 Posteriormente, se cargó a una corriente constante de 0,2 C hasta 4,25 V y a 0,05C hasta el corte, y se descargó a una corriente constante de 2,0 C hasta 2,5 V. Usando la carga y descarga como un ciclo, se realizaron dos ciclos.

ES 3 021 934 T3

Posteriormente, se midió la capacidad de descarga a 2,0 C con respecto a la capacidad de descarga a 0,2 C para la batería, y se muestra en la tabla 2 a continuación. La razón (%) de la capacidad de descarga a 2,0 C con respecto a la capacidad de descarga a 0,2 C se calcula como "capacidad de descarga a 2,0 C / capacidad de descarga a 0,2 C × 100".

5

[Tabla 2]

Material activo de electrodo positivo de la batería secundaria de litio	Razón de capacidad de descarga a 2,0 C (%)
Ejemplo 1	94,8
Ejemplo comparativo 1	89,6
Ejemplo comparativo 2	91,5
Ejemplo comparativo 3	78,4
Ejemplo comparativo 4	74,9
Ejemplo comparativo 5	75,3

10

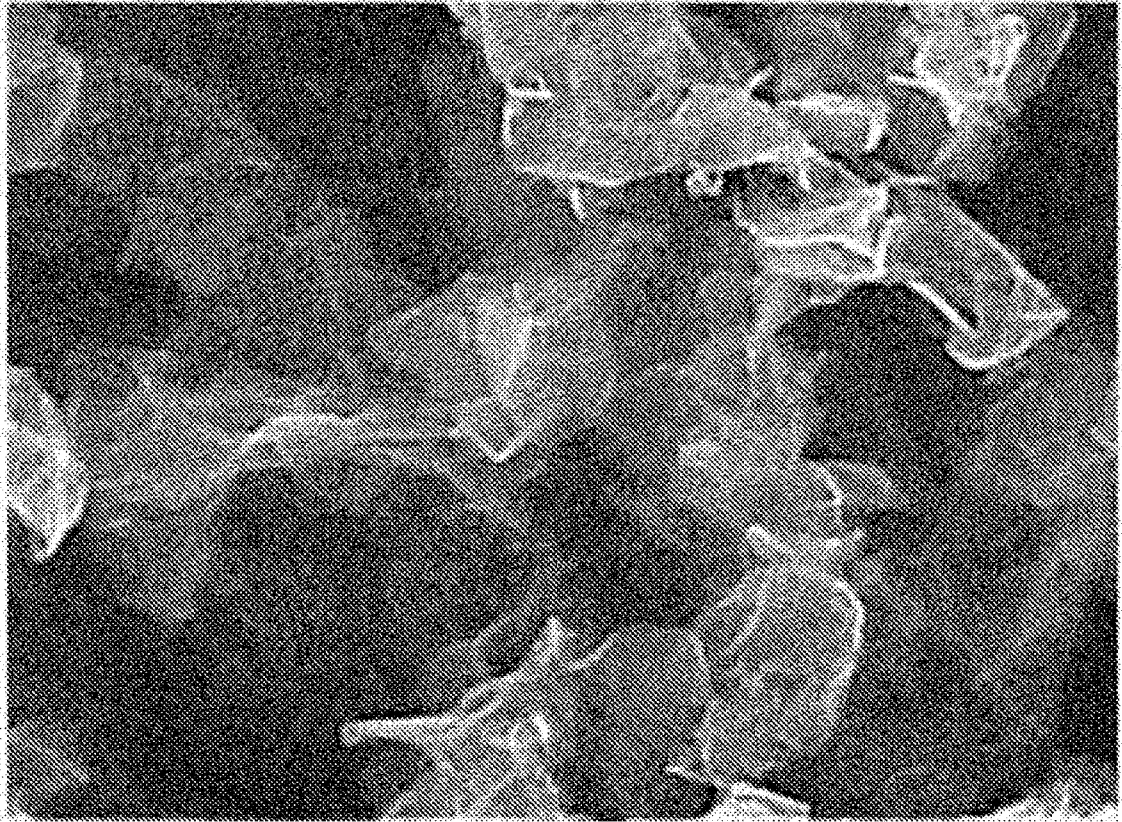
Según la tabla 2 anterior, en el caso de usar grafeno corrugado y grafeno en forma de placa, pudo confirmarse que cuando se realizó el recubrimiento con un dispositivo de mecanofusión, se mejoró la capacidad de descarga a una alta tasa C de 2,0 C en comparación con cuando se realizó el recubrimiento con un dispositivo de mezclado mecánico. Además, en el caso de usar grafeno corrugado, se mostró generalmente una excelente capacidad de descarga a una alta tasa C de 2,0 C, y en particular, cuando se realizó el recubrimiento con un dispositivo de mecanofusión, apenas se deterioró la capacidad de descarga a una alta tasa C de 2,0 C incluso en comparación con la capacidad de descarga a una baja tasa C de 0,2 C.

15

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un óxido de litio-metal de transición sobre el que se forma una capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado, en donde el grafeno corrugado tiene un grosor de 0,1 a 10 nm.
2. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el grafeno corrugado tiene un área de superficie específica BET de más de 400 m²/g.
3. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el grafeno corrugado contiene del 0,1 al 3 % en peso de oxígeno basándose en el peso total del grafeno corrugado.
4. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el grafeno corrugado tiene un tamaño de 50 a 500 nm tal como se determina mediante el método expuesto en la descripción.
5. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el óxido de litio-metal de transición se selecciona del grupo que consiste en LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, Li₂MnO₃, LiMn₂O₄, Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂ (0<a<1, 0<b<1, 0<c<1, a+b+c=1), LiNi_{1-y}Co_yO₂ (0<y<1), LiCo_{1-y}Mn_yO₂, LiNi_{1-y}Mn_yO₂ (0<y<1), Li(Ni_aCo_bMn_c)O₄ (0<a<2, 0<b<2, 0<c<2, a+b+c=2), LiMn_{2-z}Ni_zO₄ (0<z<2), LiMn_{2-z}Co_zO₄ (0<z<2), y combinaciones de los mismos.
6. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado tiene un valor de I_D/I_G de 0,1 a 0,2 tal como se determina mediante el método expuesto en la descripción.
7. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado tiene un grosor de 1 a 500 nm.
8. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el óxido de litio-metal de transición sobre el que se forma la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado tiene una conductividad eléctrica de 1,0×10⁻² a 1,0×10 S/cm tal como se determina mediante el método expuesto en la descripción.
9. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el óxido de litio-metal de transición sobre el que se forma la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado tiene un área de superficie específica BET de 2 a 10 m²/g.
10. Método de preparación del material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende la etapa de recubrir el grafeno corrugado sobre el óxido de litio-metal de transición para formar la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado sobre el óxido de litio-metal de transición, en donde el grafeno corrugado tiene un grosor de 0,1 a 10 nm.
11. Método de preparación del material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 10, en donde el grafeno corrugado tiene un área de superficie específica BET de más de 400 m²/g.
12. Método de preparación del material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 10, en donde el grafeno corrugado contiene del 0,1 al 3 % en peso de oxígeno basándose en el peso total del grafeno corrugado.
13. Método de preparación del material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 10, en donde el grafeno corrugado tiene un tamaño de 50 a 500 nm tal como se determina mediante el método expuesto en la descripción.
14. Método de preparación del material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 10, en donde el valor de I_D/I_G de la capa de recubrimiento derivada de grafeno corrugado es del 30 al 70 % del valor de I_D/I_G del grafeno corrugado tal como se determina mediante el método expuesto en la descripción.
15. Método de preparación del material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 10, en donde el grafeno corrugado se recubre sobre el óxido de litio-metal de transición mediante un método de mecanofusión.

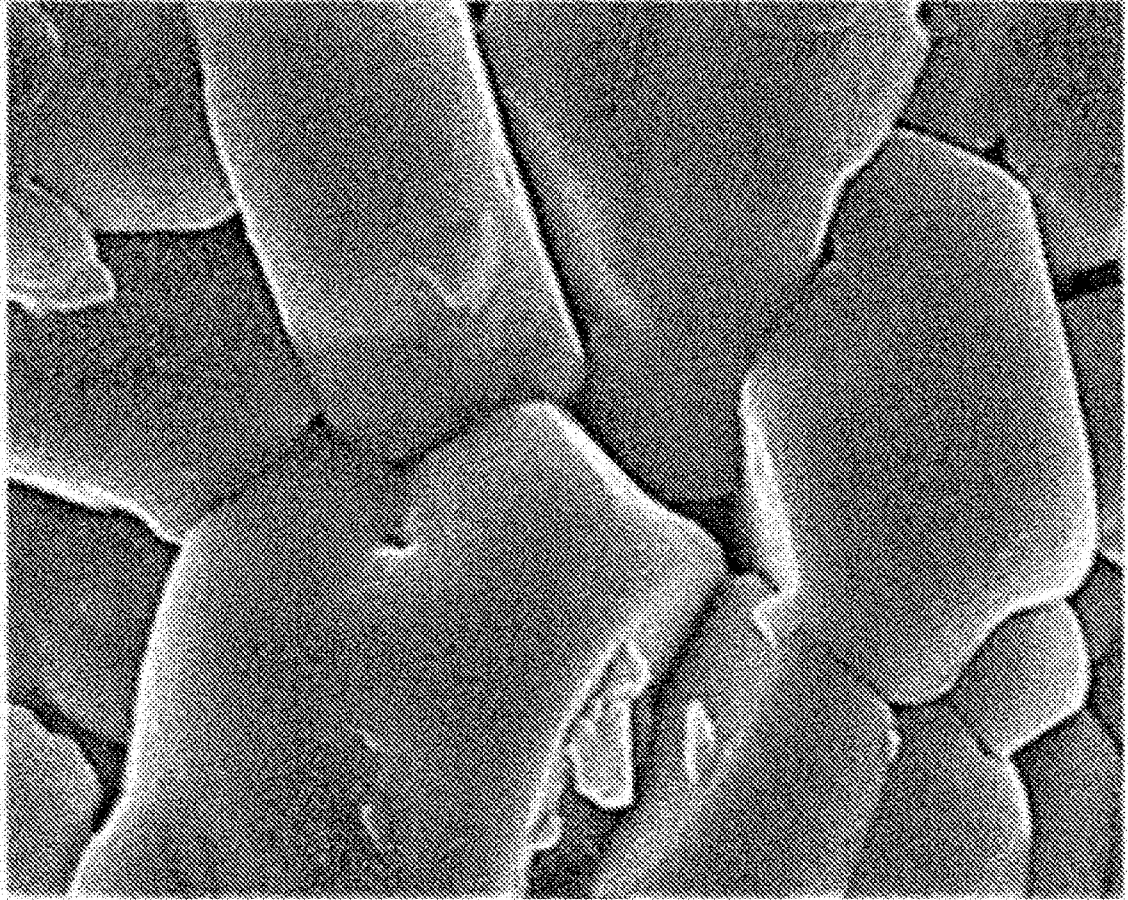
[Figura 1A]



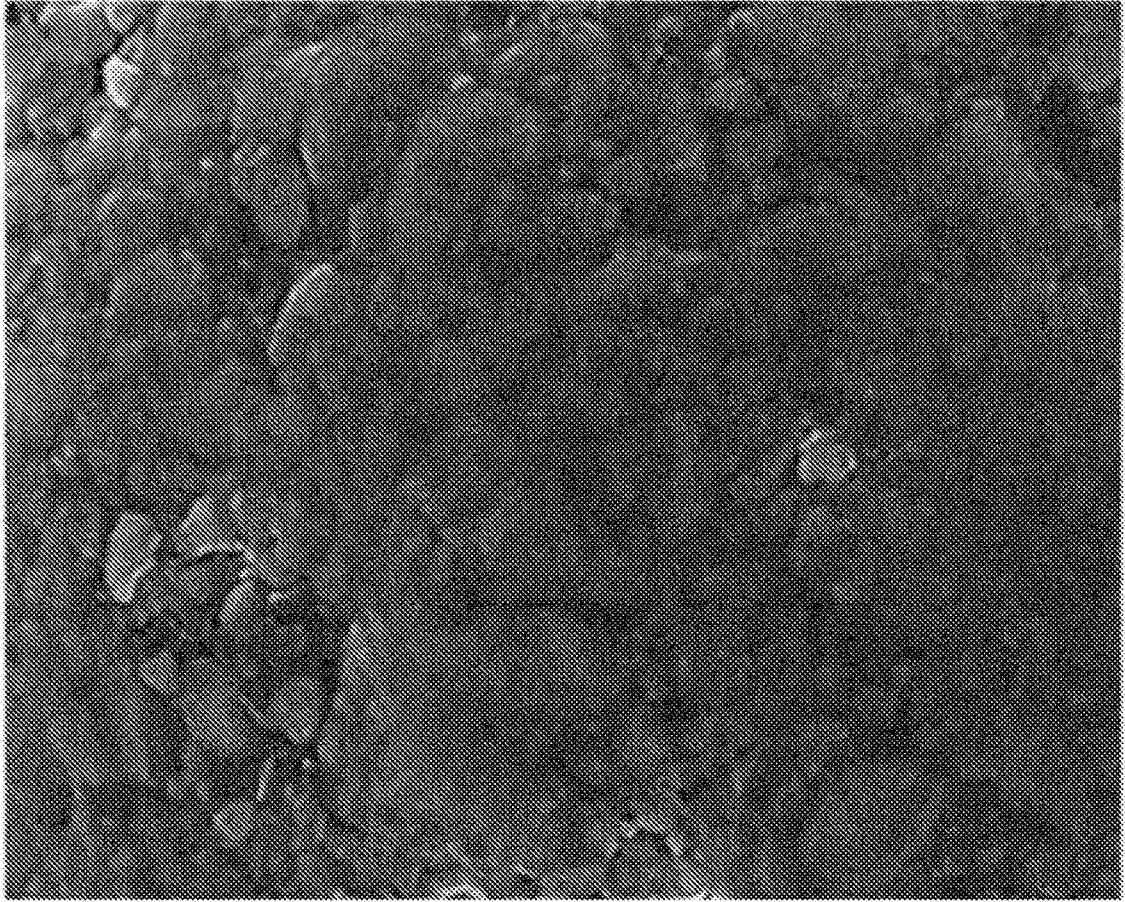
[Figura 1B]



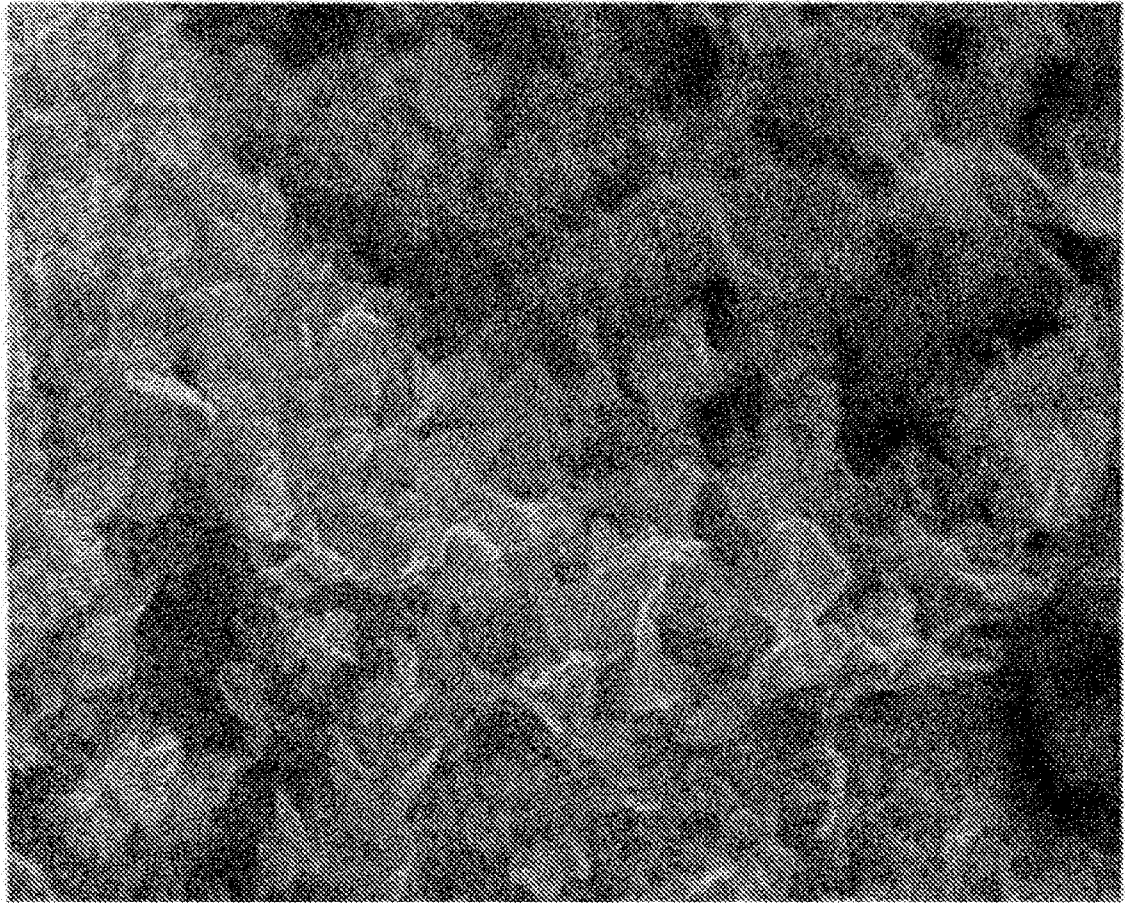
[Figura 2]



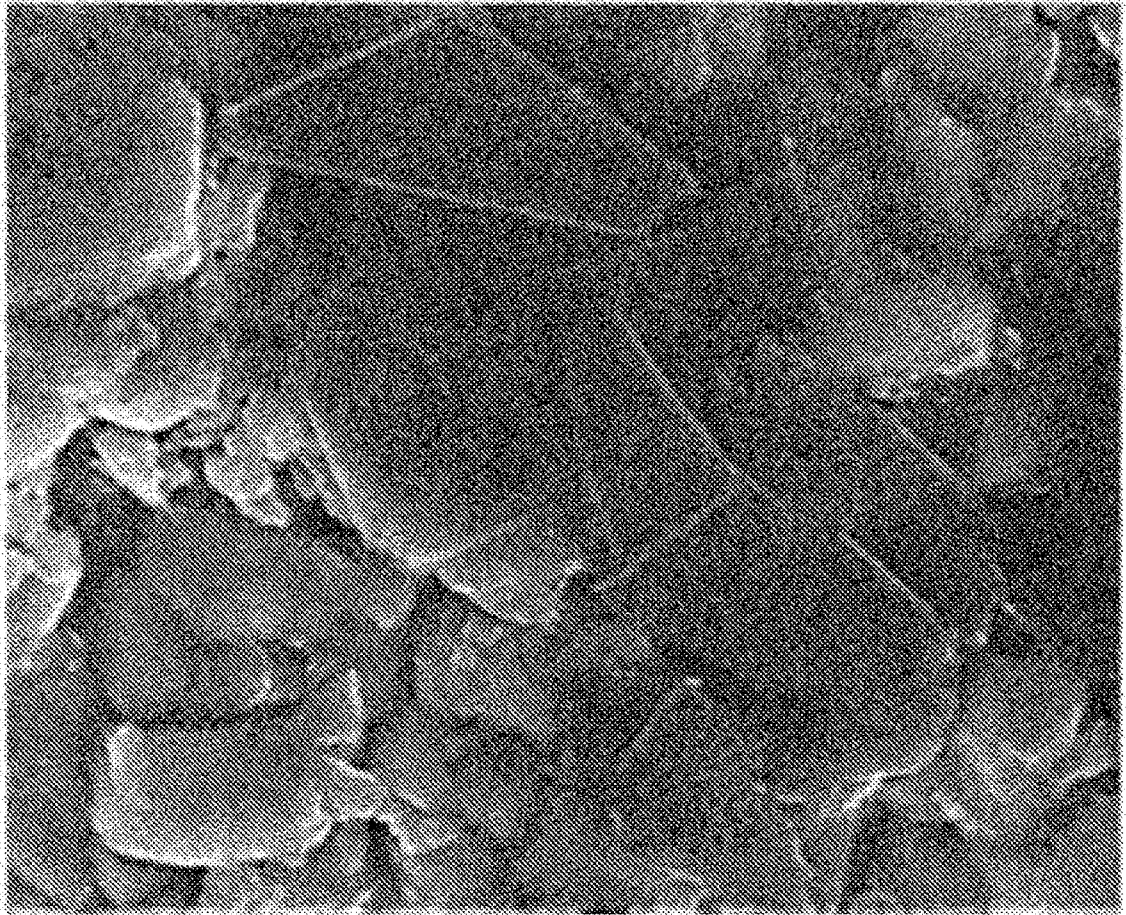
[Figura 3]



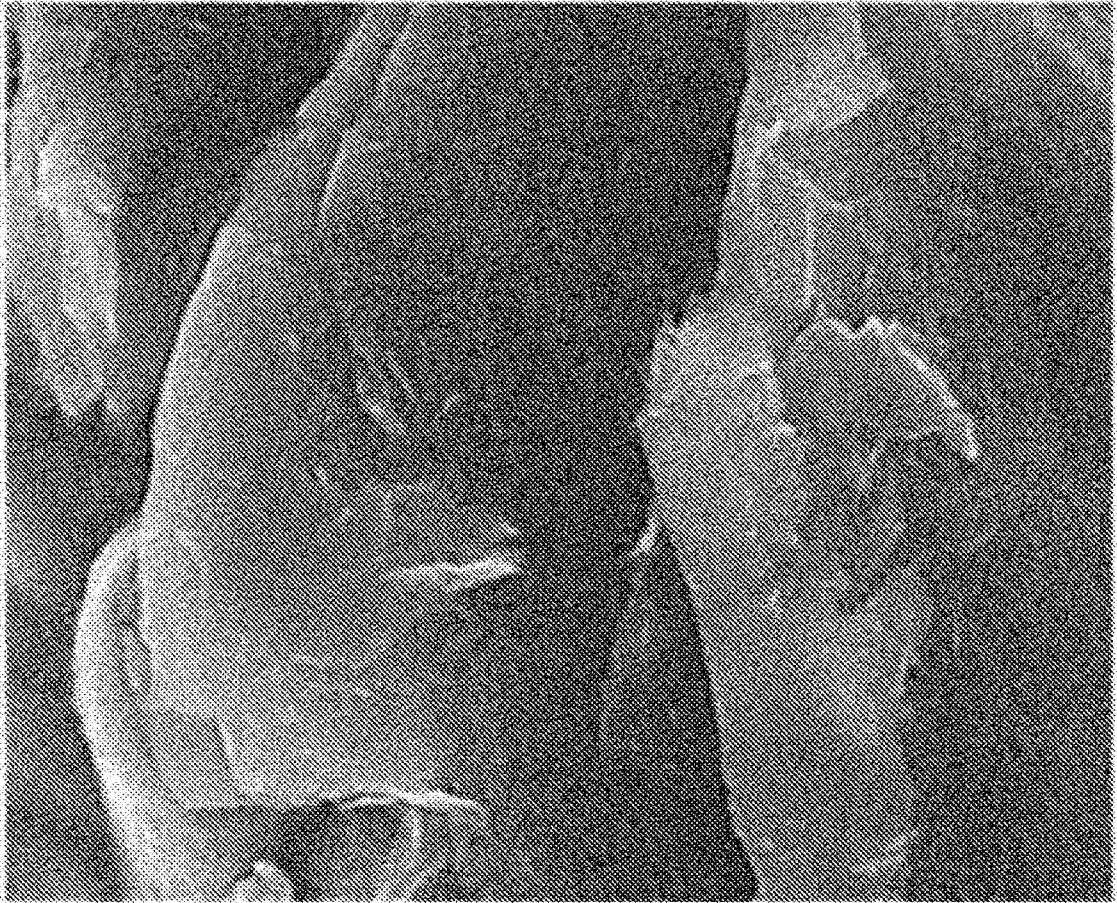
[Figura 4]



[Figura 5]



[Figura 6]



[Figura 7]

