

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 497**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2020** **PCT/KR2020/009990**
87 Fecha y número de publicación internacional: **20.05.2021** **WO21096025**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2020** **E 20862001 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024** **EP 3849008**

54 Título: **Electrodo de batería secundaria que tiene una capa de mezcla con estructura de doble capa que comprende material activo de diámetros diferentes**

30 Prioridad:

14.11.2019 KR 20190145833

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.01.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LEE, DAE JIN;
KIM, DONG HWI;
HWANG, JIN TAE;
KIM, HYEONG IL;
CHAE, SEUL KI;
JUNG, WANG MO y
LEE, DONG HUN

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 993 497 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo de batería secundaria que tiene una capa de mezcla con estructura de doble capa que comprende material activo de diámetros diferentes

Sector de la técnica

La presente solicitud reivindica el beneficio de la prioridad con respecto a la Solicitud de Patente Coreana n.º 10-2019-0145833, presentada el 14 de noviembre de 2019.

La presente invención se refiere a un electrodo de batería secundaria que incluye una capa de mezcla de una estructura de doble capa que contiene materiales activos de diferentes diámetros de partícula, y a un método para fabricar el mismo.

Estado de la técnica

Con el desarrollo de la tecnología y el aumento de la demanda de dispositivos móviles, la demanda de baterías secundarias también está aumentando rápidamente. Entre ellas, las baterías secundarias de litio se usan ampliamente como una fuente de energía para varios productos electrónicos, así como varios dispositivos móviles debido a su alta densidad energética, alta tensión operativa y excelentes características de almacenamiento y vida útil.

Además, la batería secundaria ha llamado la atención como una fuente de energía de un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, etc., que se proponen como una solución para la contaminación del aire de vehículos de gasolina y vehículos diésel existentes que usan combustible fósil. Con el fin de aplicarse como una fuente de energía de un vehículo eléctrico, se requiere una batería de alta potencia.

El desarrollo de un electrodo que tiene una alta densidad energética está llamando la atención como manera de aumentar las características de rendimiento de una batería secundaria. Por ejemplo, las partículas que tienen un gran diámetro de partícula se aplican como un material activo de electrodo positivo, y una película delgada metálica más fina se aplica como un colector de corriente para reducir el volumen. Sin embargo, si el diámetro de partícula del material activo aumenta y el espesor del colector de corriente se reduce, el colector de corriente se daña o se desconecta en el proceso de laminado del electrodo.

Por consiguiente, existe la necesidad de desarrollar un electrodo que tenga una nueva estructura capaz de mejorar las características de rendimiento de la batería sin afectar la estabilidad de la batería.

Objeto de la invención

Problema técnico

La presente invención se ha inventado para resolver los problemas de más arriba, y un objeto de la presente invención es proveer un electrodo para una batería secundaria, que incluye una capa amortiguadora, y un método de fabricación del mismo.

Solución técnica

Un electrodo para una batería secundaria según la presente invención se define en el conjunto anexo de reivindicaciones. El electrodo para una batería secundaria según la presente descripción incluye: una capa de colector de corriente; una capa de mezcla inferior formada sobre una o ambas superficies de la capa de colector de corriente y que incluye un material activo particulado; y una capa de mezcla superior formada sobre una superficie opuesta de una superficie donde la capa de mezcla inferior entra en contacto con la capa de colector de corriente, y que incluye un material activo particulado. En un ejemplo, la capa de mezcla superior incluye partículas de material activo que tienen un primer rango de tamaño de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de tamaño de partícula, y la capa de mezcla inferior incluye partículas de material activo que tienen un segundo rango de tamaño de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de tamaño de partícula. Además, el electrodo para una batería secundaria satisface las siguientes condiciones 1 y 2.

[Condición 1]

$$D1 > D2 > D3$$

[Condición 2]

$$D1 - D3 \geq 5 \text{ (}\mu\text{m)}$$

En las condiciones 1 y 2,

D1 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el primer rango de diámetro de partícula,

D2 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el segundo rango de diámetro de partícula, y

D3 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el tercer rango de diámetro de partícula.

En un ejemplo específico, un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el primer rango de diámetro de partícula está en un rango de 14 a 20 μm , un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el segundo rango de diámetro de partícula está en un rango de 10 a 13 μm , y un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el tercer rango de diámetro de partícula está en el rango de 3 a 9 μm .

En un ejemplo, en la capa de mezcla superior, la relación de contenido de las partículas de material activo que tienen el primer rango de tamaño de partícula y las partículas de material activo que tienen el tercer rango de tamaño de partícula está en el rango de 6:4 a 9:1 de peso.

En otro ejemplo, en la capa de mezcla inferior, la relación de contenido de las partículas de material activo que tienen el segundo rango de tamaño de partícula y las partículas de material activo que tienen el tercer rango de tamaño de partícula está en el rango de 6:4 a 9:1 de peso.

En una realización según la presente invención, una capa amortiguadora interpuesta entre la capa de colector de corriente y la capa de mezcla inferior se incluye además, y la capa amortiguadora incluye óxido que contiene niobio. En un ejemplo específico, el óxido que contiene niobio contenido en la capa amortiguadora incluye al menos uno de Li_3NbO_4 , LiNbO y Nb_2O_5 . Por ejemplo, el espesor promedio de la capa amortiguadora está en el rango de 1 a 10 μm .

En una realización específica, la capa de colector de corriente está formada por una lámina metálica que tiene un espesor promedio de 10 a 20 μm .

En otro ejemplo específico, el electrodo es un electrodo para una batería secundaria de litio.

Además, la presente invención provee un método de fabricación de un electrodo para una batería secundaria descrita más arriba como se define en el conjunto de reivindicaciones anexas. En un ejemplo, el método incluye: una etapa de formación de una capa de mezcla inferior que incluye partículas de material activo que tienen un segundo rango de tamaño de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de tamaño de partícula en uno o ambos lados de una capa de colector de corriente; una etapa de formación de una capa de mezcla superior que incluye partículas de material activo que tienen un primer rango de diámetro de partícula y partículas de material activo que tienen el tercer rango de diámetro de partícula sobre la capa de mezcla inferior; y una etapa de laminado del electrodo sobre el cual se aplican las capas de mezcla inferior y superior. Además, el método satisface las siguientes condiciones 1 y 2.

[Condición 1]

$D1 > D2 > D3$

[Condición 2]

$D1 - D3 \geq 5 (\mu\text{m})$

En las condiciones 1 y 2,

D1 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el primer rango de diámetro de partícula,

D2 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el segundo rango de diámetro de partícula, y

D3 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el tercer rango de diámetro de partícula.

En un ejemplo, la porosidad de la capa de mezcla sujeta a la etapa de laminado está en el rango de 20 a 30 % (v/v).

En otro ejemplo, la relación de espesor de la capa de mezcla inferior y la capa de mezcla superior está en el rango de 1:9 a 4:6.

En una realización específica, la capa de colector de corriente está formada por una lámina metálica que tiene un espesor promedio de 10 a 20 μm .

En otro ejemplo, el método de fabricación de un electrodo para una batería secundaria según la presente invención incluye además formar una capa amortiguadora que incluye un óxido que contiene niobio en el colector de corriente antes de formar la capa de mezcla inferior.

Efectos ventajosos

El electrodo para una batería secundaria y un método para fabricar el mismo según la presente invención pueden minimizar el daño a la capa de colector de corriente durante la presión del electrodo y proveer una batería secundaria que tiene una alta densidad energética.

Descripción de las figuras

La Figura 1 es una fotografía de microscopio electrónico que muestra una estructura en sección transversal de un electrodo que puede obtenerse mediante el método según una realización de la presente invención.

La Figura 2 es una fotografía de microscopio electrónico que muestra una estructura en sección transversal de un electrodo según un ejemplo comparativo.

La Figura 3 es un gráfico que muestra el resultado de la evaluación de las características de vida para una batería secundaria que puede obtenerse por el método según una realización de la presente invención.

La Figura 4 es un gráfico que muestra resultados de la evaluación de las características de vida para una batería secundaria según un ejemplo comparativo.

Descripción detallada de la invención

De aquí en adelante, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los dibujos. Los términos y las palabras usadas en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones no deben interpretarse como limitadas a términos ordinarios o del diccionario y el inventor puede definir, de manera apropiada, el concepto de los términos con el fin de describir mejor su invención. Los términos y las palabras deben interpretarse como significados y conceptos coherentes con la idea técnica de la presente invención.

La presente invención provee un electrodo para una batería secundaria. En una realización, el electrodo para la batería secundaria incluye: una capa de colector de corriente; una capa de mezcla inferior formada sobre una o ambas superficies de la capa de colector de corriente y que incluye un material activo particulado; y una capa de mezcla superior formada sobre una superficie opuesta de una superficie donde la capa de mezcla inferior entra en contacto con la capa de colector de corriente, y que incluye un material activo particulado. La capa de mezcla superior incluye partículas de material activo que tienen un primer rango de tamaño de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de tamaño de partícula, y la capa de mezcla inferior incluye partículas de material activo que tienen un segundo rango de tamaño de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de tamaño de partícula. Además, el electrodo para una batería secundaria según la presente invención satisface las siguientes condiciones 1 y 2.

[Condición 1]

$$D1 > D2 > D3$$

[Condición 2]

$$D1 - D3 \geq 5 \text{ (}\mu\text{m)}$$

En las condiciones 1 y 2 de más arriba,

D1 es el diámetro de partícula promedio de partículas de material activo que tienen un primer rango de diámetro de partícula,

D2 es el diámetro de partícula promedio de partículas de material activo que tienen un segundo rango de diámetro de partícula, y

D3 es el diámetro de partícula promedio de partículas de material activo que tienen un tercer rango de diámetro de partícula.

La presente invención tiene una estructura que incluye un material activo de partícula grande que tiene un gran diámetro de partícula promedio y un material activo de partícula pequeña que tiene un pequeño diámetro de partícula promedio en una capa de mezcla superior. Además, la presente invención tiene una estructura que incluye un material activo de partícula media que tiene un diámetro de partícula promedio medio y un material activo de partícula pequeña que tiene un diámetro de partícula promedio pequeño en la capa de mezcla inferior.

De manera específica, la capa de mezcla superior incluye partículas de material activo que tienen un primer rango de tamaño de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de tamaño de partícula, y la capa de mezcla inferior incluye partículas de material activo que tienen un segundo rango de tamaño de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de tamaño de partícula. Las partículas de material activo que tienen el primer rango de tamaño de partícula corresponden al material activo de partícula grande, las partículas de material activo que tienen el segundo tamaño de partícula corresponden al material activo de partícula media, y las partículas de material activo que tienen el tercer tamaño de partícula corresponden al material activo de partícula pequeña.

En una realización, el diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el primer rango de diámetro de partícula está en el rango de 14 a 20 μm , y específicamente en el rango de 14 a 18 μm o de 15 a 16 μm . El diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el segundo rango de diámetro de partícula está en el rango de 10 a 13 μm , y específicamente en el rango de 10 a 12 μm . Además, el diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el tercer rango de tamaño de partícula está en el rango de 3 a 9 μm , y específicamente en el rango de 5 a 9 μm o de 6 a 8 μm .

En la presente invención, la densidad energética del electrodo puede aumentar mezclando el material activo de partícula grande y el material activo de partícula pequeña en la capa de mezcla superior. Esto es mayor que el rango de diámetros de partícula clasificados por partículas grandes convencionales. En la presente invención, con el fin de aumentar la densidad energética de la batería, un material activo de partícula grande que tiene un diámetro de partícula promedio de 14 μm o más y una película delgada metálica que tiene un espesor de 20 μm o menos se usan como el colector de corriente. Materiales activos de partícula grande con un diámetro de partícula promedio de 14 μm o más se aplican a la capa de mezcla, y durante el proceso de laminado del electrodo, puede ocurrir un fenómeno de adhesión de partícula, lo cual resulta en una desconexión, o puede generarse un problema, en el cual la tensión se concentra entre la parte no recubierta y la parte recubierta. Sin embargo, si el diámetro de partícula del material activo aumenta y el espesor del colector de corriente se reduce, el colector de corriente se daña o se desconecta en el proceso de laminado del electrodo. Este problema se convierte en más grave cuando se aplica un colector de corriente con un espesor delgado, y no se resuelve incluso si se mezclan algunas partículas pequeñas que tienen un diámetro de partícula pequeño.

Por el contrario, en la presente invención, una estructura en la cual un material activo de partícula media y un material activo de partícula pequeña se mezclan se introduce en la capa de mezcla inferior. El material activo de partícula media tiene un radio de curvatura más pequeño de las partículas en comparación con el material activo de partícula grande, de modo que puede reducir el daño al colector de corriente durante el proceso de laminado. Además, dado que el número de contactos con el material activo de partícula pequeña ubicado alrededor del material activo de partícula media es grande, la presión de línea puede dispersarse durante el proceso de laminado.

En una realización, en la capa de mezcla superior, la relación de contenido de las partículas de material activo que tienen el primer rango de tamaño de partícula y las partículas de material activo que tienen el tercer rango de tamaño de partícula está en el rango de 6:4 a 9:1 de peso. De manera específica, en la capa de mezcla superior, la relación de contenido de las partículas de material activo que tienen el primer rango de tamaño de partícula y las partículas de material activo que tienen el tercer rango de tamaño de partícula está en el rango de 7:3 a 8:2 de peso. Mediante el control del contenido de las partículas de material activo que tienen el primer y tercer diámetros de partícula en el rango de más arriba en la capa de mezcla superior, puede lograrse la alta densidad energética mientras se mantiene la resistencia mecánica del electrodo.

En otra realización, en la capa de mezcla inferior, la relación de contenido de las partículas de material activo que tienen el segundo rango de tamaño de partícula y las partículas de material activo que tienen el tercer rango de tamaño de partícula está en el rango de 6:4 a 9:1 de peso. De manera específica, en la capa de mezcla inferior, la relación de contenido de las partículas de material activo que tienen el segundo rango de tamaño de partícula y las partículas de material activo que tienen el tercer rango de tamaño de partícula está en el rango de 7:3 a 8:2 de peso.

Mediante el control del contenido de las partículas de material activo que tienen el segundo y tercer diámetros de partícula en la capa de mezcla inferior dentro del rango de más arriba, es posible minimizar el entrelazado del colector de corriente por el material activo durante el proceso de laminado sin afectar la densidad energética del electrodo.

En una realización, se puede incluir además una capa amortiguadora interpuesta entre la capa de colector de corriente y la capa de mezcla inferior, y la capa amortiguadora puede incluir óxido que contiene niobio. En la presente invención, al formar la capa amortiguadora entre la capa de colector de corriente y la capa de mezcla, el daño a la capa de colector de corriente puede minimizarse a pesar de la alta resistencia del laminado.

En una realización específica, el óxido que contiene niobio contenido en la capa amortiguadora incluye al menos uno de Li_3NbO_4 , LiNbO y Nb_2O_5 . El óxido que contiene niobio tiene excelente conductividad iónica y conductividad electrónica, y no afecta las características del electrodo incluso cuando la capa amortiguadora se forma a través del mismo.

En la presente invención, al formar la capa amortiguadora que contiene un óxido que contiene niobio, se evita que la capa de colector de corriente se dañe en el proceso de laminado del electrodo al cual se aplica la capa de mezcla. Además del óxido que contiene niobio, la capa amortiguadora incluye un aglutinante y un material conductor aplicado a la capa de mezcla. Con el fin de aumentar la densidad energética del electrodo, además de aumentar el tamaño de partícula del material activo, existe un método para aumentar la densidad aumentando la resistencia de laminado de la capa de mezcla. Sin embargo, cuando un material activo que tiene un diámetro de partícula grande se aplica a la capa de mezcla y la resistencia del laminado aumenta, ocurre una forma en la cual las partículas de material activo quedan obstruidas en la capa de colector de corriente durante el laminado de la capa de mezcla, lo cual lleva al daño de la capa de colector de corriente. Cuando la capa de colector de corriente se daña gravemente, la capa de colector de corriente puede rasgarse o desconectarse. En una realización específica, el espesor promedio de la capa amortiguadora está en el rango de 1 a 10 μm . Por ejemplo, el espesor promedio de la capa amortiguadora está en el rango de 3 a 5 μm . Mediante el control del espesor de la capa amortiguadora dentro del rango de más arriba, es posible lograr un efecto protector para la capa de colector de corriente mientras se minimiza una reducción de la capacidad debido a la formación de la capa amortiguadora.

En una realización, la capa de colector de corriente está formada por una lámina metálica que tiene un espesor promedio de 10 a 20 μm . De manera específica, el espesor promedio de la capa de colector de corriente está en el rango de 15 a 20 μm o de 10 a 18 μm . Por ejemplo, la capa de colector de corriente está formada por una lámina de aluminio (Al). Con el fin de aumentar la densidad energética de la batería, el espesor de la capa de colector de corriente aplicada al electrodo se forma para ser delgado. Sin embargo, cuando el espesor de la capa de colector de corriente se convierte en delgado, existe el problema de que la capa de colector de corriente se daña durante el proceso de laminado después de formar la capa de mezcla. En particular, a medida que el diámetro de partícula del material activo incluido en la capa de mezcla aumenta, aumenta la probabilidad de daño a la capa de colector de corriente en el proceso de laminado.

En una realización, el electrodo es un electrodo para una batería secundaria de litio. De manera específica, el electrodo es un electrodo positivo para una batería secundaria de litio. La batería secundaria de litio incluye, por ejemplo, un conjunto de electrodos que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; un electrolito no acuoso que impregna el conjunto de electrodos; y una caja de batería que contiene el conjunto de electrodos y el electrolito no acuoso.

El electrodo positivo tiene una estructura en la cual una capa de mezcla de electrodo positivo se apila sobre uno o ambos lados de un colector de corriente de electrodos positivos. Los materiales activos de electrodo positivo pueden ser, cada uno, de manera independiente, un óxido que contiene litio y pueden ser iguales o diferentes. Un óxido metálico de transición que contiene litio puede usarse como el óxido que contiene litio. En un ejemplo, la capa de mezcla de electrodo positivo incluye un material conductor y un polímero aglutinante además del material activo de electrodo positivo y, si fuera necesario, puede incluir además un aditivo de electrodo positivo comúnmente usado en la técnica.

El material activo de electrodo positivo puede ser un óxido que contiene litio y pueden ser iguales o diferentes. Un óxido metálico de transición que contiene litio puede usarse como el óxido que contiene litio.

Por ejemplo, el óxido metálico de transición que contiene litio puede ser cualquiera de o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en Li_xCoO_2 ($0,5 < x < 1,3$), Li_xNiO_2 ($0,5 < x < 1,3$), Li_xMnO_2 ($0,5 < x < 1,3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0,5 < x < 1,3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0,5 < x < 1,3$, $0 < z < 2$), Li_xCoPO_4 ($0,5 < x < 1,3$) and Li_xFePO_4 ($0,5 < x < 1,3$). Además, el óxido metálico de transición que contiene litio puede recurrirse con un metal como, por ejemplo, aluminio (Al) o un óxido metálico. Además del óxido metálico de transición que contiene litio, pueden usarse uno o más de sulfuro, seleniuro y haluro.

El colector de corriente usado para el electrodo positivo es un metal que tiene alta conductividad, y puede usarse cualquier metal que pueda adherirse fácilmente a una lechada de material activo de electrodo positivo y que no sea reactivo en el rango de tensión de la batería secundaria. De manera específica, ejemplos no restrictivos del colector de corriente para el electrodo positivo incluyen aluminio, níquel, o una lámina fabricada por una combinación de ellos. De manera específica, el colector de corriente para el electrodo positivo está formado por componentes

metálicos descritos más arriba, e incluye una placa metálica que tiene un orificio pasante en la dirección de espesor, y un material de refuerzo poroso conductor de iones relleno en el orificio pasante de la placa metálica.

El electrodo negativo puede incluir además una capa de mezcla de electrodos negativos, y puede incluir un material de carbono, metal de litio, silicio o estaño. Cuando un material de carbono se usa como el material activo de electrodo negativo, pueden usarse tanto carbono cristalino bajo como carbono cristalino alto. Ejemplos representativos de carbono cristalino bajo incluyen carbono blando y carbono duro. Ejemplos representativos de carbono cristalino alto incluyen grafito natural, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono basada en paso de mesofase, microperlas de mesocarbono, pasos de mesofase, y carbono calcinado a alta temperatura como, por ejemplo, petróleo o coques derivados de brea de alquitrán de hulla.

Ejemplos no restrictivos del colector de corriente usado para el electrodo negativo incluyen cobre, oro, níquel, o una lámina fabricada por una aleación de cobre o una combinación de ellos. Asimismo, el colector de corriente puede usarse apilando sustratos hechos de los materiales de más arriba. De manera específica, el colector de corriente para el electrodo negativo está formado por componentes metálicos descritos más arriba, e incluye una placa metálica que tiene un orificio pasante en la dirección de espesor, y un material de refuerzo poroso conductor de iones relleno en el orificio pasante de la placa metálica.

Además, el electrodo negativo puede incluir un material conductor y un aglutinante comúnmente usado en la técnica.

El separador puede estar hecho de cualquier sustrato poroso usado en una batería secundaria de litio y, por ejemplo, puede usarse una membrana porosa basada en poliolefina o una tela no tejida, pero la presente invención no se encuentra en particular limitada a ello. Ejemplos de la membrana porosa basada en poliolefina incluyen polietileno como, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, polietileno de peso molecular ultra alto, y una membrana en la cual polímeros basados en poliolefina como, por ejemplo, polipropileno, polibutileno y polipenteno, se forman, cada uno, solos o en una mezcla de los mismos.

Según una realización de la presente invención, el electrolito puede ser un electrolito no acuoso. Ejemplos del electrolito no acuoso incluyen N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-Butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxifurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formato de metilo, acetato de metilo, triéster de ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metil sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éteres, metilpropionato, etilpropionato, etc. Sin embargo, no se limita particularmente a ello, y un número de componentes de electrolito usado comúnmente en el campo de las baterías secundarias de litio puede añadirse o restarse dentro de un rango apropiado.

Además, la presente invención provee un vehículo o dispositivo de almacenamiento de energía de gran capacidad que incluye la batería secundaria descrita más arriba. En un ejemplo específico, el vehículo es un vehículo híbrido o eléctrico.

La presente invención también provee un método de fabricación de un electrodo para una batería secundaria descrita más arriba. En una realización, el método de fabricación de un electrodo para una batería secundaria según la presente invención incluye: una etapa de formación de una capa de mezcla inferior que incluye partículas de material activo que tienen un segundo rango de tamaño de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de tamaño de partícula en uno o ambos lados de una capa de colector de corriente; una etapa de formación de una capa de mezcla superior que incluye partículas de material activo que tienen un primer rango de diámetro de partícula y partículas de material activo que tienen el tercer rango de diámetro de partícula sobre la capa de mezcla inferior; y una etapa de laminado del electrodo sobre el cual se aplican las capas de mezcla inferior y superior. Además, el método de fabricación de un electrodo para una batería secundaria según la presente invención satisface las siguientes condiciones 1 y 2.

[Condición 1]

$D1 > D2 > D3$

[Condición 2]

$D1 - D3 \geq 5 \text{ (}\mu\text{m)}$

En las condiciones 1 y 2 de más arriba,

D1 es el diámetro de partícula promedio de partículas de material activo que tienen un primer rango de diámetro de partícula,

D2 es el diámetro de partícula promedio de partículas de material activo que tienen un segundo rango de diámetro de partícula, y

D3 es el diámetro de partícula promedio de partículas de material activo que tienen un tercer rango de diámetro de partícula.

En la presente invención, la descripción de cada componente se duplica con aquella descrita más arriba, y se omite una descripción de la porción duplicada. En el método de fabricación de un electrodo para una batería secundaria, capas de mezcla superior e inferior se forman de manera secuencial sobre un colector de corriente. Después de la etapa de aplicación de la capa de mezcla, puede llevarse a cabo un proceso de secado.

Después de la etapa de aplicación de la capa de mezcla, puede llevarse a cabo un proceso de secado. Además, en el método de fabricación de más arriba, el electrodo que ha atravesado un proceso de secado se somete a una etapa de laminado mientras se aplica la capa de mezcla. A través de la etapa de laminado, es posible reducir el volumen de la capa de mezcla y aumentar la densidad del material activo.

En una realización, la capa de mezcla sujeta a la etapa de laminado tiene una porosidad en el rango de 20 a 30 % (v/v). De manera específica, la porosidad de la capa de mezcla sujeta a la etapa de laminado está en el rango de 23 a 25 % (v/v). En el método de fabricación de un electrodo para una batería secundaria según la presente invención, mediante el control del rango de porosidad de la capa de mezcla según el rango de más arriba, la alta densidad energética puede realizarse sin afectar las características del electrodo.

En una realización, la relación de espesor de la capa de mezcla inferior y la capa de mezcla superior está en el rango de 1:9 a 4:6. De manera específica, la relación de espesor de la capa de mezcla inferior y la capa de mezcla superior está en el rango de 1:9 a 3:7 o de 2:8 a 3:7. El electrodo para una batería secundaria según la presente invención incluye una estructura en la cual una capa de mezcla de doble capa se forma sobre una o ambas superficies de un colector de corriente. En la presente invención, el espesor de la capa de mezcla inferior se forma para ser más delgado que el espesor de la capa de mezcla superior. La capa de mezcla superior sirve para aumentar la densidad energética del electrodo, y la capa de mezcla inferior sirve para proteger el colector de corriente durante el laminado.

En incluso otra realización, la capa de colector de corriente tiene un espesor promedio de 10 a 20 μm . De manera específica, el espesor promedio de la capa de colector de corriente está preferiblemente en el rango de 10 a 15 μm , o en el rango de 13 a 18 μm . Mediante el control del espesor de la capa de colector de corriente dentro del rango de más arriba, es posible minimizar el volumen de formación del colector de corriente mientras se evita una reducción de la resistencia mecánica.

En otra realización, el método de fabricación de un electrodo para una batería secundaria incluye además formar una capa amortiguadora que incluye un óxido que contiene niobio en el colector de corriente antes de formar la capa de mezcla inferior.

En una realización, el óxido que contiene niobio contenido en la capa amortiguadora incluye al menos uno de Li_3NbO_4 , LiNbO y Nb_2O_5 . De manera específica, en la etapa de formación de la capa amortiguadora, el espesor promedio de la capa amortiguadora formada está en el rango de 1 a 10 μm .

Ejemplos y Ejemplos Comparativos

Ejemplo 1

100 partes de peso de NCM ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) como un material activo de electrodo positivo, 1,5 partes de peso de negro de humo (FX35, Denka, diámetro esférico promedio (D50) de 15 a 40 nm) como un material conductor, y 3,5 partes de peso de fluoruro de polivinilideno (KF9700, Kureha) como un polímero aglutinante se añadieron a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como un disolvente para preparar una lechada para la capa de mezcla inferior. El material activo de electrodo positivo es una mezcla de un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 11 μm y un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 6 μm en una relación de 80:20 partes de peso.

100 partes de peso de NCM ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) como un material activo de electrodo positivo, 1,5 partes de peso de negro de humo (FX35, Denka, diámetro esférico promedio (D50) de 15 a 40 nm) como un material conductor, y 3,5 partes de peso de fluoruro de polivinilideno (KF9700, Kureha) como un polímero aglutinante se añadieron a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como un disolvente para preparar una lechada para la capa de mezcla inferior. El material activo de electrodo positivo es una mezcla de un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 15 μm y un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 6 μm en una relación de 80:20 partes de peso.

La lechada para la capa de mezcla inferior se recubrió hasta un espesor de 15 μm a ambos lados de una lámina de aluminio que tiene un espesor promedio de 18 μm , y la lechada para la capa de mezcla superior se recubrió hasta

un espesor de 105 μm , seguido de secado. El electrodo positivo se fabricó laminando el electrodo que incluía la capa de mezcla.

100 partes de peso de grafito artificial (GT, Zichen (China)) como un material activo de electrodo negativo, 1,1 partes de peso de negro de humo (Super-P) como un material conductor, 2,2 partes de peso de caucho de estireno-butadieno, y 0,7 partes de peso de carboximetilcelulosa con respecto a agua se añadieron a agua como un disolvente para preparar un material activo de electrodo negativo, y luego se recubrió, secó y prensó sobre un colector de corriente de cobre, para de esta manera fabricar un electrodo negativo.

Por otro lado, polipropileno se estiró uniaxialmente usando un método seco para preparar un separador que tiene una estructura microporosa que tiene un punto de fusión de 165 $^{\circ}\text{C}$ y un ancho de 200 mm en un lado. Se fabricó un conjunto de electrodos que tiene una estructura en la cual un separador se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. Después de que el conjunto de electrodos se construyera en una caja de batería tipo bolsa, un electrolito de solución basada en 1M LiPF₆ carbonato se inyectó para preparar una batería secundaria.

La estructura en sección transversal del electrodo positivo es como se muestra en la Figura 1. De manera específica, la Figura 1 es una estructura en sección transversal de un electrodo positivo que ha atravesado un proceso de laminado para el electrodo. Con referencia a la Figura 1, el electrodo según la presente realización es un electrodo positivo para una batería secundaria, y capas de mezcla inferior y superior se apilan, de manera secuencial, sobre una capa de colector de corriente formada por una lámina de aluminio. En esta realización, puede verse que la superficie del colector de corriente es relativamente muy plana. Esto minimiza el daño al colector de corriente llevando a cabo el papel de un tipo de capa amortiguadora sobre la capa de mezcla inferior. Aunque algunas partículas de material activo se incorporaron parcialmente a la superficie del colector de corriente, puede verse que el grado de inclusión es muy bajo, y el espesor del colector de corriente se mantiene de manera casi uniforme.

Ejemplo 2

Una lechada para una capa de mezcla de electrodos positivos se preparó en la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 11 μm y un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 6 μm como materiales activos de electrodos positivos se mezclaron en una relación de 70:30 partes de peso para preparar una lechada para la capa de mezcla inferior, y un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 15 μm y un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 6 μm como materiales activos de electrodos positivos se mezclaron en una relación de 70:30 partes de peso para preparar una lechada para la capa de mezcla superior.

La lechada para la capa de mezcla inferior se recubrió hasta un espesor de 30 μm a ambos lados de una lámina de aluminio, y la lechada para la capa de mezcla superior se recubrió hasta un espesor de 90 μm , seguido de secado. El electrodo positivo se fabricó laminando el electrodo que incluía la capa de mezcla.

Una batería secundaria se fabricó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por la configuración y los procesos del electrodo positivo.

Ejemplo 3

Una lechada para una capa de mezcla de electrodos positivos se preparó en la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 11 μm y un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 6 μm como materiales activos de electrodos positivos se mezclaron en una relación de 60:40 partes de peso para preparar una lechada para la capa de mezcla inferior, y un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 15 μm y un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 6 μm como materiales activos de electrodos positivos se mezclaron en una relación de 60:40 partes de peso para preparar una lechada para la capa de mezcla superior.

La lechada para la capa de mezcla inferior se recubrió hasta un espesor de 40 μm a ambos lados de una lámina de aluminio, y la lechada para la capa de mezcla superior se recubrió hasta un espesor de 80 μm , seguido de secado. El electrodo positivo se fabricó laminando el electrodo que incluía la capa de mezcla.

Una batería secundaria se fabricó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por los procesos sobre el electrodo positivo.

Ejemplo Comparativo 1

100 partes de peso de NCM (LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O₂) como un material activo de electrodo positivo, 1,5 partes de peso de negro de humo (FX35, Denka, diámetro esférico promedio (D50) de 15 a 40 nm) como un material conductor, y 3,5 partes de peso de fluoruro de polivinilideno (KF9700, Kureha) como un polímero aglutinante se añadieron a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como un disolvente para preparar una lechada para la capa de mezcla. El material activo de electrodo positivo es una mezcla de un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 15 μm y un

material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 6 µm en una relación de 70:30 partes de peso.

Después de recubrir la lechada para una capa de mezcla hasta un espesor de 120 µm a ambos lados de la película de aluminio, se llevó a cabo el secado. El electrodo positivo se fabricó laminando el electrodo que incluía la capa de mezcla.

Una batería secundaria se fabricó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por los procesos sobre el electrodo positivo.

La estructura en sección transversal del electrodo positivo preparada en este ejemplo comparativo se muestra en la Figura 2. Con referencia a la Figura 2, el electrodo positivo para una batería secundaria según el presente ejemplo comparativo tiene una estructura en la cual una capa de mezcla se apila sobre ambas superficies de una capa de colector de corriente formada por una lámina de aluminio. La capa de mezcla tiene una forma en la cual el material activo de partícula grande y el material activo de partícula pequeña se mezclan, y las partículas de material activo presurizan el colector de corriente en el proceso de laminado del electrodo. En este ejemplo comparativo, en el proceso de prensado de la capa de mezcla, puede verse que las partículas de material activo se incorporan parcialmente al colector de corriente, el grado es alto.

De manera específica, en el electrodo positivo de la Figura 2, el espesor del colector de corriente se midió en cuatro puntos A, B, C y D. Como resultado de la medición, el espesor del punto A fue de 9,68 µm, el espesor del punto B fue de 10,10 µm, el espesor del punto C fue de 6,19 µm, y el espesor del punto D fue de 8,06 µm. A través de esto, puede verse que el espesor del colector de corriente que se muestra en la Figura 2 es muy irregular para cada región.

Ejemplo Comparativo 2

100 partes de peso de NCM ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) como un material activo de electrodo positivo, 1,5 partes de peso de negro de humo (FX35, Denka, diámetro esférico promedio (D50) de 15 a 40 nm) como un material conductor, y 3,5 partes de peso de fluoruro de polivinilideno (KF9700, Kureha) como un polímero aglutinante se añadieron a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como un disolvente para preparar una lechada para la capa de mezcla inferior. Como el material activo de electrodo positivo, se usó un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 6 µm.

100 partes de peso de NCM ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) como un material activo de electrodo positivo, 1,5 partes de peso de negro de humo (FX35, Denka, diámetro esférico promedio (D50) de 15 a 40 nm) como un material conductor, y 3,5 partes de peso de fluoruro de polivinilideno (KF9700, Kureha) como un polímero aglutinante se añadieron a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como un disolvente para preparar una lechada para la capa de mezcla superior. Un material activo que tiene un diámetro de partícula promedio de 15 µm se usó como un material activo de electrodo.

La lechada para la capa de mezcla inferior se recubrió hasta un espesor de 30 µm a ambos lados de una lámina de aluminio, y la lechada para la capa de mezcla superior se recubrió hasta un espesor de 90 µm, seguido de secado. El electrodo positivo se fabricó laminando el electrodo que incluía la capa de mezcla.

Una batería secundaria se fabricó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por los procesos sobre el electrodo positivo.

Ejemplo Experimental 1: evaluación de vida útil

Para las baterías secundarias preparadas en los Ejemplos 1 a 3 y Ejemplos Comparativos 1 y 2, se evaluó la tasa de retención de capacidad según la carga y descarga. La evaluación se llevó a cabo mientras la capacidad inicial fue del 100 % y la carga/descarga se llevó a cabo a 1/3 C en una cámara a 45 °C. Los resultados de la evaluación se muestran en las Figuras 3 y 4. La Figura 3 es un resultado de evaluación de la batería secundaria fabricada en los Ejemplos 1 a 3, y la Figura 4 es un resultado de evaluación de la batería secundaria fabricada en los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

Con referencia a la Figura 3, se calculó que las baterías secundarias preparadas en los Ejemplos 1 a 3 tuvieron una tasa de retención de capacidad del 95 % o más en el punto de repetición de los 150 ciclos de carga/descarga. Además, cuando la carga y descarga se repitieron 250 ciclos, la tasa de retención de capacidad de la batería secundaria preparada en el Ejemplo 1 fue de alrededor del 94 %, y la tasa de retención de capacidad de la batería secundaria preparada en el Ejemplo 2 fue de alrededor del 93 %.

Por otro lado, con referencia a la Figura 4, la batería secundaria fabricada en el Ejemplo Comparativo 1 tiene una tasa de retención de capacidad de alrededor del 95 % al momento de repetir la carga/descarga 150 ciclos, pero la tasa de retención de capacidad es de alrededor del 93 % o menos al momento en el que se repitieron 200 ciclos de carga/descarga, y cae al 89 % o menos al momento de repetir 250 ciclos de carga/descarga. Además, la batería secundaria fabricada en el Ejemplo Comparativo 2 tiene una tasa de retención de capacidad de alrededor del 92 al 93 % al momento de repetir la carga/descarga 150 ciclos, y la tasa de retención de capacidad cae a alrededor del

90 % o menos al momento de repetir la carga/descarga 200 ciclos.

En comparación con las baterías secundarias preparadas en los Ejemplos 1 a 3, la tasa de retención de capacidad de las baterías secundarias preparadas en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se redujo más rápidamente dependiendo del ciclo de carga/descarga y, en particular, la tasa de retención de capacidad se redujo bruscamente cuando el número de veces de carga/descarga pasó 150 (Ejemplo Comparativo 2) o 200 (Ejemplo Comparativo 1).

Ejemplo Experimental 2: medición de resistencia a la tracción

Para los electrodos positivos preparados en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2, se midieron la densidad de laminado y la resistencia a la tracción.

Primero, la densidad de laminado se calculó midiendo la porosidad para cada espécimen. La misma presión se aplicó durante la fabricación del electrodo, pero se confirmó que existía una diferencia en la porosidad medida para cada muestra.

Para la medición de la resistencia a la tracción, un espécimen se preparó cortando horizontalmente la superficie MD y la superficie TD para cada electrodo positivo preparado en los Ejemplos. El espécimen se preparó en un tamaño de 2 cm de ancho y 20 cm de largo. Entonces, se tiró de ambos extremos del espécimen en paralelo en la dirección longitudinal mientras se fijaron a la plantilla. La velocidad de tracción se controló a 20 cm/min, y la fuerza (N) se calculó midiendo la curva F-D justo antes de que el espécimen se desconectara. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1 de más abajo.

Tabla 1

Especimen n.º	Porosidad (% v/v)	Dirección TD Resistencia a la tracción (N)	Dirección MD Resistencia a la tracción (N)
Ejemplo 1	25	19,7	18,9
Ejemplo 2	24,6	20,1	19,5
Ejemplo 3	24,1	21,9	20,5
Ejemplo Comparativo 1	23,5	19,1	18,1
Ejemplo Comparativo 2	26,1	18,9	18,0

Con referencia a la Tabla 1, se confirmó que la porosidad del espécimen del Ejemplo Comparativo 2 no se controló hasta 25 % o menos. Esto significa que el espécimen del Ejemplo Comparativo 2 debe laminarse con una mayor fuerza para lograr un nivel equivalente de densidad de laminado y, por consiguiente, puede predecirse que el daño al colector de corriente será mayor. En los especímenes de los Ejemplos 1 a 3, se calculó que la resistencia a la tracción en la dirección MD fue de 19,7 a 21,9 N, y la resistencia a la tracción en la dirección TD fue de 18,9 a 20,5 N. Por otro lado, puede verse que los especímenes de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 son inferiores a los especímenes de los Ejemplos 1 a 3 en las resistencias a la tracción tanto en la dirección MD como en la dirección TD. Es decir, se comprende que la resistencia a la tracción de los especímenes de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 ha disminuido debido al daño a la lámina de aluminio aplicada al colector de corriente durante el proceso de laminado del electrodo.

Descripción de numerales de referencia

A, B, C, D: espesor de cada área de la capa de colector de corriente

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un electrodo para una batería secundaria, el método comprendiendo:

5 una etapa de formación de una capa de mezcla inferior que incluye partículas de material activo que tienen un segundo rango de tamaño de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de tamaño de partícula en uno o ambos lados de una capa de colector de corriente;

10 una etapa de formación de una capa de mezcla superior que incluye partículas de material activo que tienen un primer rango de diámetro de partícula y partículas de material activo que tienen el tercer rango de diámetro de partícula sobre la capa de mezcla inferior; y

una etapa de laminado del electrodo sobre el cual se aplican las capas de mezcla inferior y superior,

15 en donde se satisfacen las siguientes condiciones 1 y 2:

[Condición 1]

$D1 > D2 > D3$

[Condición 2]

$D1 - D3 \geq 5 \text{ } \mu\text{m}$

en donde en las condiciones 1 y 2,

20 D1 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el primer rango de diámetro de partícula,

25 D2 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el segundo rango de diámetro de partícula, y

D3 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el tercer rango de diámetro de partícula.

30 2. El método de la reivindicación 1, en donde la porosidad de la capa de mezcla que ha atravesado la etapa de laminado está en un rango de 20 a 30 % (v/v) en promedio.

35 3. El método de la reivindicación 1, en donde una relación de espesor de la capa de mezcla inferior y la capa de mezcla superior está en el rango de 1:9 a 4:6.

4. El método de la reivindicación 1, en donde la capa de colector de corriente está formada por una lámina metálica que tiene un espesor promedio de 10 a 20 μm .

40 5. El método de la reivindicación 1, que además comprende: formar una capa amortiguadora que contiene un óxido que contiene niobio en el colector de corriente antes de la etapa de formación de la capa de mezcla inferior.

6. Un electrodo para una batería secundaria que puede obtenerse por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el electrodo comprende:

45 una capa de colector de corriente;

una capa de mezcla inferior formada sobre una o ambas superficies de la capa de colector de corriente y que incluye un material activo particulado;

50 una capa de mezcla superior formada sobre una superficie opuesta de una superficie donde la capa de mezcla inferior entra en contacto con la capa de colector de corriente, y que incluye un material activo particulado, y

una capa amortiguadora interpuesta entre la capa de colector de corriente y la capa de mezcla inferior,

55 en donde la capa de mezcla superior incluye partículas de material activo que tienen un primer rango de diámetro de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de diámetro de partícula,

en donde la capa de mezcla inferior incluye partículas de material activo que tienen un segundo rango de diámetro

de partícula y partículas de material activo que tienen un tercer rango de diámetro de partícula,
en donde se satisfacen las siguientes condiciones:

[Condición 1]

$$D1 > D2 > D3$$

[Condición 2]

$$D1 - D3 \geq 5 \text{ } \mu\text{m}$$

5

en donde en las condiciones 1 y 2,

10

D1 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el primer rango de diámetro de partícula,

D2 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el segundo rango de diámetro de partícula, y

15

D3 es un diámetro de partícula promedio de las partículas de material activo que tienen el tercer rango de diámetro de partícula, y

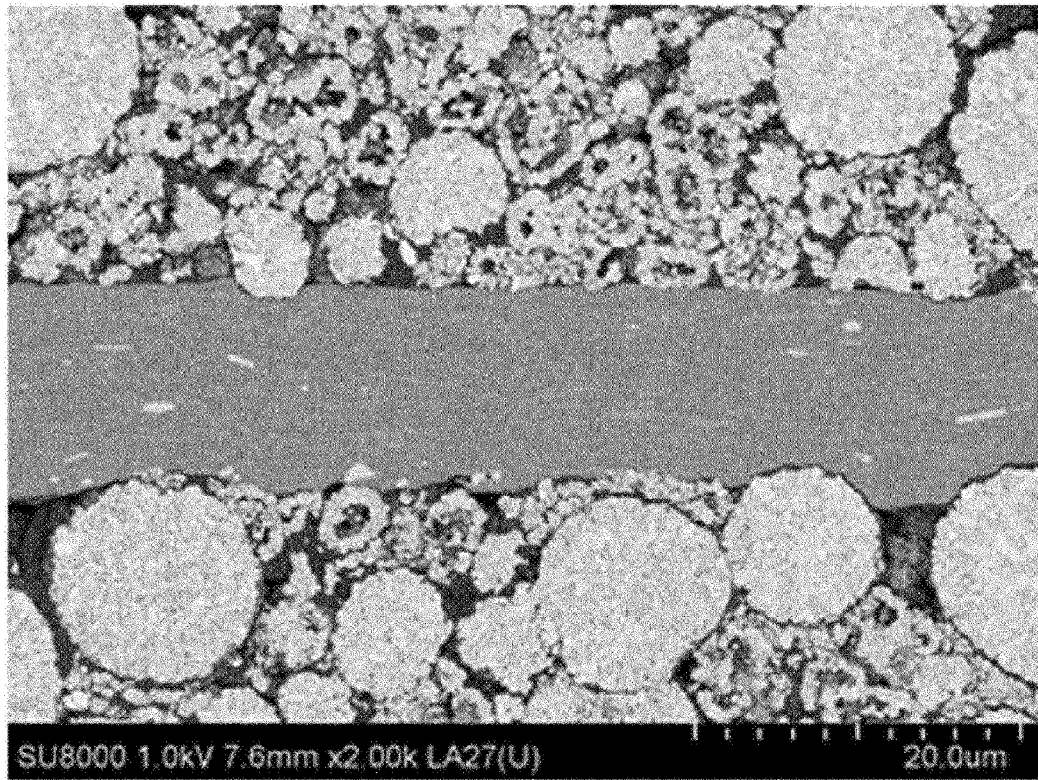
en donde la capa amortiguadora contiene un óxido que contiene niobio.

20

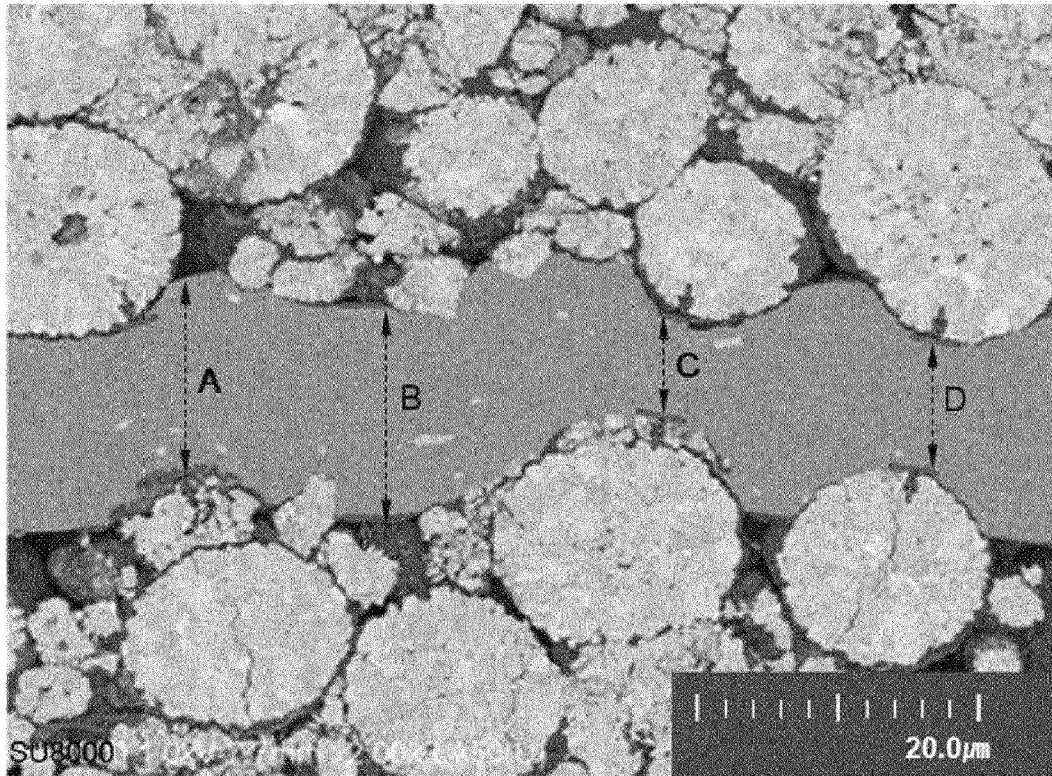
7. El electrodo de la reivindicación 6, en donde el óxido que contiene niobio contenido en la capa amortiguadora incluye al menos uno de Li_3NbO_4 , LiNbO y Nb_2O_5 .

8. El electrodo de la reivindicación 6, en donde el espesor promedio de la capa amortiguadora está en el rango de 1 a 10 μm .

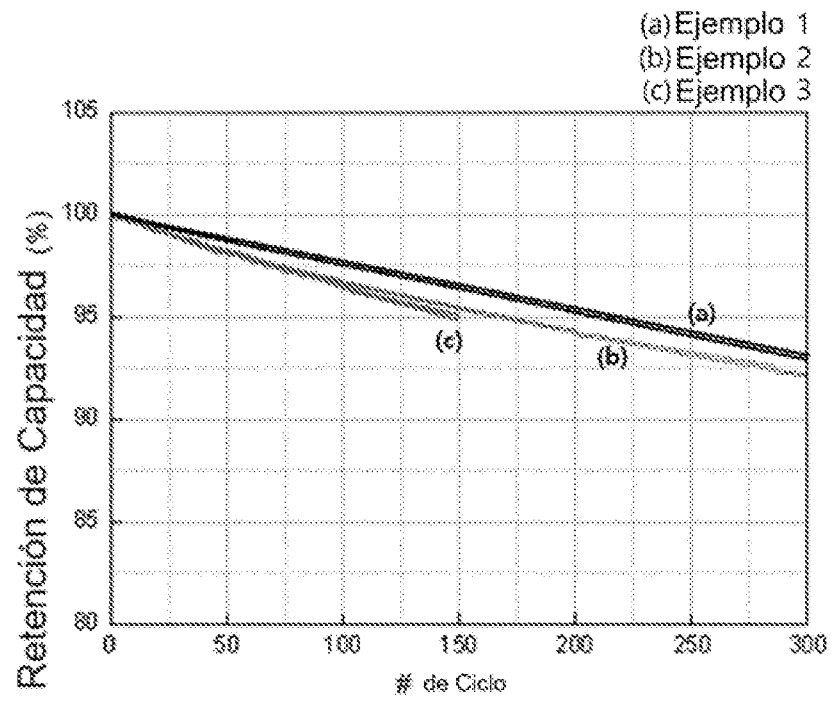
【FIG. 1】



【FIG. 2】



[FIG. 3]



【FIG. 4】

