

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 176**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2020** **PCT/KR2020/009867**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2021** **WO21020844**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2020** **E 20846849 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024** **EP 3836254**

54 Título: **Cátodo de batería secundaria que tiene estabilidad térmica mejorada y método de fabricación para el mismo**

30 Prioridad:

26.07.2019 KR 20190091046

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

24.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, HEE JIN y
LEE, KWAN SOO

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 979 176 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

Cátodo de batería secundaria que tiene estabilidad térmica mejorada y método de fabricación para el mismo

5 [Sector de la técnica]

Esta solicitud reivindica los derechos de prioridad en base a la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0091046, presentada el 26 de julio de 2019.

- 10 La presente invención se refiere a un electrodo positivo para una batería secundaria, a un método de fabricación del mismo, y a una batería secundaria que incluye el electrodo positivo.

[Estado de la técnica]

- 15 Con el aumento del desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, la demanda de baterías secundarias también está aumentando rápidamente. Entre ellas, las baterías secundarias de litio se utilizan ampliamente como fuente de energía para diversos productos electrónicos, así como para diversos dispositivos móviles, debido a su alta densidad de energía y alta tensión de funcionamiento y excelentes características de almacenamiento y vida útil.
- 20 Adicionalmente, la batería secundaria ha llamado la atención como fuente de energía de un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, etc., los cuales se proponen como solución a la contaminación del aire de los vehículos de gasolina existentes y vehículos diésel que utilizan combustibles fósiles. Para poder aplicarse como fuente de energía de un vehículo eléctrico, se requiere una batería de alta potencia.
- 25 Como una forma de aumentar las características de rendimiento de las baterías secundarias, está llamando la atención el desarrollo de un material activo de electrodo positivo NCM a base de alto contenido de níquel (Alto-Ni), que tiene una alta densidad de energía. Sin embargo, una batería secundaria a la que se aplica un material activo de electrodo positivo NCM de alto contenido de níquel (Alto-Ni) tiene una estabilidad deficiente de una celda de batería y es particularmente vulnerable a una reacción exotérmica debido a un cortocircuito interno. El documento EP3396744
- 30 divulga un electrodo positivo para una batería secundaria de litio con alta seguridad y rendimiento donde el electrodo positivo comprende dos capas con diferentes características.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que pueda aumentar las características de rendimiento de una batería sin perjudicar la estabilidad de la celda de la batería.

35

[Objeto de la invención]**[Problema técnico]**

- 40 La presente invención se ha inventado para resolver los problemas anteriores y se divulga en las reivindicaciones adjuntas.

[Solución técnica]

- 45 Un electrodo positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención incluye: un colector de corriente de electrodo positivo; y una capa de material activo de electrodo positivo formada en una o ambas superficies del colector de corriente de electrodo positivo, y la capa de material activo de electrodo positivo incluye una capa de material activo de electrodo positivo inferior formada para hacer contacto con el colector de corriente de electrodo positivo; y una capa de material activo de electrodo positivo superior formada sobre la capa de material activo de electrodo positivo inferior. En el presente documento, la capa de material activo de electrodo positivo inferior tiene un contenido de material conductor del 0,5 % en peso o más con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo inferior, y la capa de material activo de electrodo positivo superior tiene un contenido de material conductor del 0,15 % en peso o menos con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo superior.
- 50
- 55 En un ejemplo, en el electrodo positivo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención, el contenido de material conductor de la capa de material activo de electrodo positivo inferior es del 0,85 al 0,95 % en peso con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo inferior, y el contenido de material conductor de la capa de material activo de electrodo positivo superior es del 0,05 al 0,15 % en peso con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo superior.
- 60
- 65 En el electrodo positivo para la batería secundaria de litio de la presente invención, si la capa de material activo de electrodo positivo inferior y la capa de material activo de electrodo positivo superior se forman en ambos lados del colector de corriente de electrodo positivo, un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior ubicadas en un lado del colector de corriente de electrodo positivo son iguales o diferentes de un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior ubicadas en el otro lado

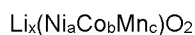
del colector de corriente de electrodo positivo.

En otro ejemplo, la relación del espesor de sección transversal (D1) de la capa de material activo de electrodo positivo inferior con respecto al espesor de sección transversal (D2) de la capa de material activo de electrodo positivo superior está en el intervalo de 85 a 97 : 3 a 15 (D1:D2). De manera específica, el espesor de sección transversal D2 de la capa de material activo de electrodo positivo superior está en el intervalo de 3 a 20 μm . Preferentemente, la relación del espesor de sección transversal (D1) de la capa de material activo de electrodo positivo inferior y el espesor de sección transversal (D2) de la capa de material activo de electrodo positivo superior está en el intervalo de 90 a 97 : 3 a 10 (D1:D2), y el espesor de sección transversal (D2) de la capa de material activo de electrodo positivo superior está en el intervalo de 3 a 15 μm .

En un ejemplo, la capa de material activo de electrodo positivo superior es un nanotubo de carbono, que es un material conductor a base de carbono de tipo aguja como material conductor.

La capa de material activo de electrodo positivo del electrodo positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención incluye un componente de material activo que tiene una estructura representada por la Fórmula Química 1 a continuación.

[Fórmula química 1]



$$(0,5 < x < 1,3, 0,5 < a < 1, 0 < b < 0,25, 0 < c < 0,25, a+b+c=1)$$

La presente invención también proporciona un método para fabricar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio descrita anteriormente. Un método para fabricar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio incluye:

una etapa de preparación de una suspensión para una capa de material activo de electrodo positivo inferior dispersando un primer material activo de electrodo positivo, un primer material conductor y un primer polímero aglutinante en un disolvente, y de preparación de una suspensión para una capa de material activo de electrodo positivo superior dispersando un segundo material activo de electrodo positivo, un segundo material conductor y un segundo polímero aglutinante en un disolvente;

una etapa de aplicación de una suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior a una o ambas superficies del colector de corriente de electrodo positivo; y

una etapa de aplicación de una suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior sobre ésta antes o después de que se seque la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior.

En el presente documento, la capa de material activo de electrodo positivo inferior tiene un contenido de material conductor del 0,5 % en peso o más con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo inferior, y la capa de material activo de electrodo positivo superior tiene un contenido de material conductor del 0,15 % en peso o menos con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo superior.

En el método para fabricar el electrodo positivo para la batería secundaria de litio de la presente invención, si la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior y la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior se aplican a ambos lados del colector de corriente de electrodo positivo, un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior aplicadas en un lado del colector de corriente de electrodo positivo son iguales o diferentes de un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior ubicadas en el otro lado del colector de corriente de electrodo positivo.

En un ejemplo, la relación del espesor de sección transversal (D1) de la capa de material activo de electrodo positivo inferior con respecto al espesor de sección transversal (D2) de la capa de material activo de electrodo positivo superior está en el intervalo de 85 a 97 : 3 a 15 (D1:D2).

Adicionalmente, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo para la batería secundaria de litio descrita anteriormente. La batería secundaria de litio es una batería secundaria de litio basada en NCM que tiene un alto contenido de níquel.

[Efectos ventajosos]

De acuerdo con un electrodo positivo para una batería secundaria y su método de fabricación de acuerdo con la presente invención, la estabilidad térmica puede aumentar en caso de un cortocircuito interno de la batería, y se pueden lograr características de alto rendimiento cuando se aplica a una batería secundaria.

[Descripción de las figuras]

Las figuras 1 y 2 son vistas que muestran esquemáticamente en cada caso una sección transversal de un electrodo

positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con una realización de la presente invención.

[Descripción detallada de la invención]

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los dibujos. Los términos y palabras utilizados en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a términos ordinarios o de diccionario y el inventor puede definir adecuadamente el concepto de los términos para describir mejor su invención. Los términos y palabras deben interpretarse como significados y conceptos consistentes con la idea técnica de la presente invención.

La "capa de material activo de electrodo positivo inferior" como se usa en el presente documento se refiere a la capa de material activo en contacto con el colector de corriente de electrodo positivo, y la "capa de material activo de electrodo positivo superior" se refiere a una capa de material activo apilada sobre la capa de material activo de electrodo positivo inferior y ubicada en la parte más externa del electrodo.

La presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio. El electrodo positivo de la batería secundaria de litio incluye: un colector de corriente de electrodo positivo; y una capa de material activo de electrodo positivo formada en una o ambas superficies del colector de corriente de electrodo positivo, y la capa de material activo de electrodo positivo tiene una estructura de dos capas que incluye una capa de material activo de electrodo positivo inferior formada para hacer contacto con el colector de corriente de electrodo positivo; y una capa de material activo de electrodo positivo superior formada sobre la capa de material activo de electrodo positivo inferior. La capa de material activo de electrodo positivo inferior tiene un contenido de material conductor del 0,5 % en peso o más con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo inferior, y la capa de material activo de electrodo positivo superior tiene un contenido de material conductor del 0,15 % en peso o menos con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo superior. Cuando el contenido del material conductor en la capa de material activo de electrodo positivo superior excede el 0,15 % en peso, existe el problema de que es imposible evitar un cortocircuito interno debido a la supresión de la conductividad eléctrica inducida en la presente invención.

En una realización, en el electrodo positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención, el contenido del material conductor en la capa de material activo de electrodo positivo inferior está preferentemente en el intervalo del 0,85 al 0,95 % en peso con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo inferior. Adicionalmente, el contenido del material conductor en la capa de material activo de electrodo positivo superior está preferentemente en el intervalo del 0,05 al 0,15 % en peso con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo superior.

El electrodo positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención tiene una estructura en la que una capa de material activo de electrodo positivo inferior y una capa de material activo de electrodo positivo superior están apiladas secuencialmente en uno o ambos lados de un colector de corriente de electrodo positivo. En particular, la capa de material activo de electrodo positivo superior se caracteriza por que el contenido del material conductor es muy pequeño.

La figura 1 muestra una estructura en la que una capa de material activo de electrodo positivo inferior y una capa de material activo de electrodo positivo superior están apiladas en ambos lados de un colector de corriente de electrodo positivo. En el presente documento, una capa de material activo de electrodo positivo inferior 121 está apilada en un lado de un colector de corriente de electrodo positivo 110, y una capa de material activo de electrodo positivo inferior 122 está apilada en el otro lado del colector de corriente de electrodo positivo 110. Una capa de material activo de electrodo positivo superior 131 está apilada sobre la capa de material activo de electrodo positivo inferior 121, y una capa de material activo de electrodo positivo superior 132 está apilada sobre la capa de material activo de electrodo positivo inferior 122.

Es decir, el electrodo positivo es un electrodo positivo en el que las capas de material activo de electrodo positivo inferiores 121 y 122 y las capas de material activo de electrodo positivo superiores 131 y 132 están apiladas en cada lado del colector de corriente de electrodo positivo 110.

Al mismo tiempo, la figura 2 muestra una estructura en la que una capa de material activo de electrodo positivo inferior y una capa de material activo de electrodo positivo superior están apiladas en un lado de un colector de corriente de electrodo positivo, y muestra un electrodo positivo que tiene una estructura en la que una capa de material activo de electrodo positivo inferior 220 está apilada sobre una superficie del colector de corriente de electrodo positivo 210, y una capa de material activo de electrodo positivo superior 230 está apilada sobre ésta.

En una realización de la presente invención, al fabricar el electrodo positivo de la estructura de la figura 1, las composiciones de las respectivas capas de material activo de electrodo positivo inferiores 121 y 122 en el colector de corriente de electrodo positivo 110 están configuradas para ser las mismas, y las composiciones de las capas de material activo de electrodo positivo superiores 131, 132 sobre éstas están configuradas para ser las mismas, pero también es posible hacer que la composición de cada capa sea diferente y al mismo tiempo satisfacer la gama del material conductor de la presente invención.

Al mismo tiempo, en la fabricación del electrodo positivo de la figura 1 de la presente invención, el espesor y la cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior 131 y la capa de material activo de electrodo positivo inferior 121 ubicadas en un lado del colector de corriente de electrodo positivo 110 pueden ser iguales que o diferentes del espesor y la cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior 132 y la capa de material activo de electrodo positivo inferior 122 ubicadas en el otro lado del colector de corriente de electrodo positivo 110. Es decir, el espesor y la cantidad de carga de cada capa de material activo de electrodo positivo superior 131 y 132 pueden ser iguales o diferentes, y el espesor y la cantidad de carga de cada capa de material activo de electrodo positivo inferior 121 y 122 pueden ser iguales o diferentes.

Al mismo tiempo, en la presente invención, controlando el contenido del material conductor en la capa de material activo de electrodo positivo superior a un nivel muy bajo, se suprime la conductividad eléctrica de la capa correspondiente. Por medio de esto, incluso cuando el interior de la celda de la batería está en cortocircuito, se puede reducir una reacción exotérmica debido a un cortocircuito interno y se puede prevenir una explosión. Por otra parte, la capa de material activo de electrodo positivo inferior mantiene el contenido del material conductor en un intervalo típico o en un intervalo ligeramente superior. Por medio de esto, la capa de material activo de electrodo positivo inferior aumenta la conductividad eléctrica entre el colector de corriente de electrodo positivo y la capa de material activo de electrodo positivo, y evita el deterioro del rendimiento de la batería.

El electrodo positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención tiene una estructura en la que una capa de material activo de electrodo positivo inferior y una capa de material activo de electrodo positivo superior están apiladas secuencialmente en uno o ambos lados de un colector de corriente de electrodo positivo, y la capa de material activo de electrodo positivo superior tiene un espesor muy delgado.

En un ejemplo, la relación del espesor de sección transversal (D1) de la capa de material activo de electrodo positivo inferior con respecto al espesor de sección transversal (D2) de la capa de material activo de electrodo positivo superior está en el intervalo de $85 \text{ a } 97 : 3 \text{ a } 15$ (D1:D2). En este caso, el espesor total de la capa de material activo de electrodo positivo está en el intervalo de $80 \text{ a } 150 \text{ }\mu\text{m}$.

De manera específica, el espesor de la sección transversal (D2) de la capa de material activo de electrodo positivo superior está en el intervalo de $3 \text{ a } 20 \text{ }\mu\text{m}$, de $3 \text{ a } 15 \text{ }\mu\text{m}$ o de $3 \text{ a } 10 \text{ }\mu\text{m}$. Por ejemplo, la relación del espesor de sección transversal (D1) de la capa de material activo de electrodo positivo inferior y el espesor de sección transversal (D2) de la capa de material activo de electrodo positivo superior está en el intervalo de $90 \text{ a } 97 : 3 \text{ a } 10$ (D1:D2), y el espesor de sección transversal (D2) de la capa de material activo de electrodo positivo superior está en el intervalo de $3 \text{ a } 15 \text{ }\mu\text{m}$.

Si el valor de la relación D2 en D1:D2 es inferior a 3 o el espesor de sección transversal (D2) es inferior a $3 \text{ }\mu\text{m}$, existe el problema de que es difícil mostrar las características de aislamiento de la presente invención, y si el valor de la relación D2 es superior a 15 o el espesor de sección transversal D2 es superior a $20 \text{ }\mu\text{m}$, la conductividad eléctrica está extremadamente deteriorada, lo que puede causar una degradación del rendimiento de la celda.

En la presente invención, el espesor de la sección transversal de la capa de material activo de electrodo positivo superior está formado para que sea muy pequeño, y la capa de material activo de electrodo positivo superior suprime la conductividad eléctrica de la capa correspondiente. El intervalo de espesor de la capa de material activo de electrodo positivo superior es un intervalo que no causa deterioro en el rendimiento de una celda de batería al mismo tiempo que proporciona un nivel apropiado de propiedades aislantes.

Adicionalmente, en la presente invención, las capas de material activo de electrodo positivo superiores e inferiores pueden usar ambas un material conductor de tipo esfera o de tipo aguja como material conductor.

Aquí, el "tipo esfera" significa que tiene una forma de partícula esférica y que tiene un diámetro promedio (D50) de $10 \text{ a } 500 \text{ nm}$, específicamente de $15 \text{ a } 100 \text{ nm}$ o de $15 \text{ a } 40 \text{ nm}$.

El material conductor a base de carbono tipo esfera puede mejorar el contacto físico entre materiales activos para reducir la resistencia de la superficie de contacto al llenar los poros, que son espacios vacíos entre partículas de material activo en un estado mezclado con un aglutinante, y puede mejorar la adhesión entre la capa de material activo de electrodo positivo inferior y el colector de corriente. El material conductor a base de carbono de tipo esfera puede incluir negro de humo, que incluye Denka Black, por ejemplo, FX35 (Denka), SB50L (Denka), Super P, pero no se limita a esto.

En un sentido correspondiente al material conductor a base de carbono de tipo esfera, hay un material conductor a base de carbono de tipo aguja. Aquí, el término "tipo aguja" significa que la forma es de una partícula como una aguja, por ejemplo, una relación de aspecto (un valor de longitud/diámetro) está en un intervalo de $50 \text{ a } 650$, específicamente de $60 \text{ a } 300$ o de $100 \text{ a } 300$. El material conductor a base de carbono de tipo aguja puede ser un nanotubo de carbono (CNT), una fibra de carbono cultivada con vapor (VGCF), una nanofibra de carbono (CNF), o una mezcla de dos o más de éstos.

En la presente invención, preferentemente se usa un material conductor a base de carbono de tipo aguja para la capa de material activo de electrodo positivo. El material conductor a base de carbono de tipo aguja tiene una conductividad eléctrica mayor que el material conductor a base de carbono de tipo esfera, y se distribuye en una forma que rodea la superficie del material activo entre el material activo en la capa de material activo, por lo tanto ventajoso para formar una red conductora, reduciendo así el contenido del material conductor. Adicionalmente, ya que no bloquea los poros, que son espacios vacíos entre materiales activos, es ventajoso desarrollar poros, facilitando así la difusión de iones litio, reduciendo así la resistencia a la difusión.

Adicionalmente, en la presente invención, la capa de material activo de electrodo positivo superior incluye un 80 % en peso o más de un material conductor a base de carbono de tipo aguja como material conductor. El contenido del material conductor se calcula basándose en el 100 % en peso del contenido total del material conductor en la capa.

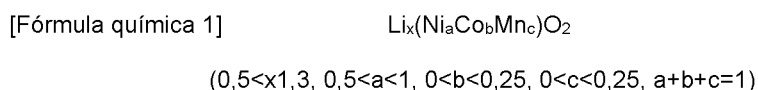
En un ejemplo de la presente invención, la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior incluyen un material activo de electrodo positivo y un polímero aglutinante además del material conductor y pueden incluir además un aditivo de electrodo positivo comúnmente usado en la técnica relacionada, si fuera necesario.

Los materiales activos de electrodo positivo aplicables a la capa de material activo de electrodo positivo superior y a la capa de material activo de electrodo positivo inferior pueden ser independientemente óxidos que contienen litio y pueden ser iguales o diferentes. Como óxido que contiene litio se puede utilizar un óxido de metal de transición que contiene litio.

Por ejemplo, el óxido de metal de transición que contiene litio puede ser uno cualquiera 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 ($0,5 < x < 1,3$) y Li_xFePO_4 ($0,5 < x < 1,3$), y el óxido de metal de transición que contiene litio puede revestirse con un metal u óxido de metal tal como aluminio (Al). Adicionalmente, además del óxido de metal de transición que contiene litio, se puede utilizar sulfuro, seleniuro y haluro.

El electrodo positivo de acuerdo con la presente invención se puede aplicar a diversos tipos de baterías secundarias de litio, pero se utiliza preferentemente para baterías de alta potencia. La capa de material activo de electrodo positivo de la presente invención se aplica a una batería NCM basada en alto contenido de níquel (Alto-Ni).

La capa de material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención incluye un componente de material activo que tiene una estructura representada por la fórmula química 1 a continuación.



En la fórmula química 1, el valor a es 0,6 o más, específicamente 0,8 o más. En la fórmula 1, a medida que aumenta el valor a, el valor b y/o el valor c disminuyen dentro del intervalo que satisface la fórmula 1 anterior. Por medio de esto, el electrodo positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención se aplica a una batería secundaria de NCM basada en alto contenido de Ni. La batería secundaria de NCM es, por ejemplo, una batería secundaria de litio NCM 622 o NCM 811.

El colector de corriente usado para el electrodo positivo es un metal que tiene alta conductividad, y se puede usar cualquier metal al que se pueda unir fácilmente la suspensión de material activo de electrodo positivo y que no sea reactivo en el intervalo de tensión del dispositivo electroquímico. De manera específica, ejemplos no limitativos del colector de corriente para el electrodo positivo incluyen aluminio, níquel, o una lámina fabricada mediante una combinación de los mismos.

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en el intervalo del 94,0 al 98,5 % en peso en la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando el contenido del material activo de electrodo positivo satisface el intervalo anterior, es ventajoso en términos de fabricar una batería de alta capacidad y proporcionar suficiente conductividad del electrodo positivo o adhesión entre los materiales de electrodo.

El polímero aglutinante usado en cada una de la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior puede ser un aglutinante comúnmente usado en la técnica sin limitación. Por ejemplo, pueden usarse diversos tipos de aglutinantes como el poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), caucho de estireno-butadieno (SBR) y carboximetilcelulosa (CMC).

El contenido del polímero aglutinante es proporcional al contenido del material conductor incluido en la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior. Esto es para impartir adhesión a materiales conductores cuyo tamaño de partícula es relativamente pequeño en comparación con el material activo y se debe a que cuando aumenta el contenido del material conductor, se requiere más polímero aglutinante, y cuando el contenido del material conductor disminuye, se puede utilizar menos polímero aglutinante.

La presente invención también proporciona un método para fabricar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio descrita anteriormente.

En un ejemplo, un método para fabricar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio incluye:

una etapa de preparación de una suspensión para una capa de material activo de electrodo positivo inferior dispersando un primer material activo de electrodo positivo, un primer material conductor y un primer polímero aglutinante en un disolvente, y de preparación de una suspensión para una capa de material activo de electrodo positivo superior dispersando un segundo material activo de electrodo positivo, un segundo material conductor y un segundo polímero aglutinante en un disolvente;

una etapa de aplicación de una suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior a una o ambas superficies del colector de corriente de electrodo positivo; y

una etapa de aplicación de una suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior sobre ésta antes o después de que se seque la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior.

Adicionalmente, en un ejemplo de la presente invención, si la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior y la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior se aplican a ambos lados del colector de corriente de electrodo positivo, un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior aplicadas en un lado del colector de corriente de electrodo positivo son iguales o diferentes de un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior ubicadas en el otro lado del colector de corriente de electrodo positivo.

Es decir, el espesor y la cantidad de carga de la suspensión para cada capa de material activo de electrodo positivo superior ubicada en ambos lados del colector de corriente pueden ser iguales o diferentes, y el espesor y la cantidad de carga de la suspensión para cada capa de material activo de electrodo positivo inferior también pueden ser iguales o diferentes.

Aquí, la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior contiene un contenido de material conductor del 0,5 % en peso o más con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo inferior. Adicionalmente, la capa de material activo de electrodo positivo superior incluye un contenido de material conductor del 0,15 % en peso o menos con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo superior.

Adicionalmente, en el método para fabricar el electrodo positivo para la batería secundaria de litio de la presente invención, si la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior y la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior se aplican a ambos lados del colector de corriente de electrodo positivo, un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior aplicadas en un lado del colector de corriente de electrodo positivo son iguales o diferentes de un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior y la capa de material activo de electrodo positivo inferior ubicadas en el otro lado del colector de corriente de electrodo positivo.

En otro ejemplo, la relación del espesor de sección transversal (D1) de la capa de material activo de electrodo positivo inferior con respecto al espesor de sección transversal (D2) de la capa de material activo de electrodo positivo superior está en el intervalo de 85 a 97 : 3 a 15 (D1:D2).

El contenido de cada componente, el espesor de sección transversal de cada capa y otros detalles de las capas de material activo de electrodo positivo inferiores y superiores son los mismos que los descritos anteriormente y, por lo tanto, se omitirán.

Al mismo tiempo, en la presente solicitud, el método de recubrimiento para aplicar la suspensión de la capa de material activo de electrodo positivo superior antes de que se seque la suspensión de la capa de material activo de electrodo positivo inferior se denomina método "húmedo sobre húmedo", y el método de recubrimiento para aplicar la suspensión de la capa de material activo de electrodo positivo superior después de que se haya secado la suspensión de la capa de material activo de electrodo positivo inferior se denomina método "húmedo sobre seco".

La suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior y la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior pueden aplicarse en cada caso independientemente de forma secuencial mediante un dispositivo de aplicación comúnmente usado en la técnica, como una revestidora de ranura, una revestidora de rodillos, una revestidora con cuchilla o una revestidora por extrusión. Como alternativa, se pueden aplicar dos capas sustancialmente de manera simultánea usando un único cabezal de revestimiento que tiene dos salidas o una

revestidora por extrusión que tiene un rodillo de respaldo o una matriz de dos ranuras.

Al aplicar el método húmedo sobre húmedo, antes de que la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior se seque completamente, la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior se aplica mientras el disolvente está contenido en una cantidad del 10 al 40 % en peso en la suspensión. En lo sucesivo, puede incluirse además una etapa de secado de las suspensiones superior e inferior a una temperatura de aproximadamente 100 a 150 °C durante 5 minutos a 1 hora.

Cuando se aplica el método húmedo sobre seco, después de que la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior se haya secado completamente, se aplica la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior. Puede incluirse adicionalmente una etapa de secado de la suspensión inferior a una temperatura de aproximadamente 100 a 150 °C durante 5 minutos a 1 hora, y entonces secado de la suspensión superior a una temperatura de aproximadamente 100 a 150 °C durante aproximadamente 5 minutos a 1 hora.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un dispositivo electroquímico que incluye: un conjunto de electrodos que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; un electrolito no acuoso que impregna el conjunto de electrodos; y una caja de batería que contiene el conjunto de electrodos y el electrolito no acuoso.

El electrodo negativo puede incluir un material de carbono, metal de litio, silicio o estaño como material activo de electrodo negativo. Cuando se utiliza un material de carbono como material activo de electrodo negativo, se puede utilizar tanto carbono de baja cristalinidad como carbono de alta cristalinidad. Ejemplos representativos de carbono de baja cristalinidad incluyen carbono blando y carbono duro. Ejemplos representativos de carbono de alta cristalinidad incluyen grafito natural, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono a base de brea mesofásica, microperlas de mesocarbono, breas mesofásicas y carbones calcinados a alta temperatura tales como coques derivados de brea de petróleo o de alquitrán de hulla.

Ejemplos no limitativos del colector de corriente usado para el electrodo negativo incluyen cobre, oro, níquel, o una lámina fabricada mediante una aleación de cobre o una combinación de los mismos. Adicionalmente, el colector de corriente se puede utilizar apilando sustratos hechos de los materiales anteriores.

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

En la presente invención, el separador puede estar hecho de cualquier sustrato poroso utilizado en una batería secundaria de litio y, por ejemplo, se puede utilizar una membrana porosa a base de poliolefina o un material textil no tejido, aunque la presente solicitud no está limitada particularmente a ello.

Ejemplos de membrana porosa a base de poliolefina incluyen polietileno tal como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, polietileno de peso molecular ultra alto y una membrana en la que polímeros a base de poliolefina, tales como polipropileno, polibutileno y polipenteno, se forman en cada caso solo o en una mezcla de los mismos.

Poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetil, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polietilenonaftaleno, etc. pueden usarse individualmente o como polímero mediante una mezcla de los mismos, para formar de este modo el material textil no tejido, además de material textil no tejido a base de poliolefina. La estructura del material textil no tejido puede ser un material textil no tejido hilado compuesto de fibras largas o un material textil no tejido soplado en fundido.

El espesor del sustrato poroso no está particularmente limitado, pero puede ser de 5 a 50 µm, y el tamaño de los poros y la porosidad presentes en el sustrato poroso tampoco están particularmente limitados, pero puede ser de 0,01 a 50 µm y del 10 al 95 %, respectivamente.

Al mismo tiempo, con el fin de mejorar la resistencia mecánica del separador compuesto por el sustrato poroso y suprimir un cortocircuito entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, se puede incluir además una capa de revestimiento poroso que incluye partículas inorgánicas y un polímero aglutinante sobre al menos una superficie del sustrato poroso.

En la presente invención, el electrolito no acuoso puede contener un disolvente orgánico y una sal de electrolito, y la sal de electrolito es una sal de litio. Los utilizados convencionalmente en el electrolito para baterías secundarias de litio se pueden utilizar como sal de litio sin limitación. Por ejemplo, uno o más seleccionados del grupo que consiste en F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ y (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ pueden incluirse como anión de la sal de litio.

Como disolvente orgánico incluido en el electrolito no acuoso descrito anteriormente, aquellos utilizados

convencionalmente en electrolitos no acuosos para baterías secundarias de litio pueden usarse sin limitación, y por ejemplo, éteres, ésteres, amidas, carbonatos lineales y carbonatos cíclicos se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Entre ellos, de manera representativa, puede incluirse un carbonato cíclico, un carbonato lineal o un compuesto de carbonato que sea una mezcla de los mismos.

Los ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno y un haluro de los mismos, y una mezcla de los mismos. Estos haluros incluyen, por ejemplo, carbonato de fluoroetileno (FEC), pero sin limitarse a esto.

Adicionalmente, los ejemplos específicos del compuesto de carbonato lineal incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo, o normalmente se puede usar una mezcla de dos o más de los mismos, pero no se limita a esto.

En particular, entre los disolventes orgánicos a base de carbonatos, carbonato de etileno y carbonato de propileno, que son carbonatos cíclicos, son disolventes orgánicos de alta viscosidad y tienen altas constantes dieléctricas, de modo que las sales de litio en el electrolito se puedan disociar más fácilmente, y si el carbonato cíclico se mezcla con una viscosidad baja, carbonato lineal de baja constante dieléctrica tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo en una proporción adecuada, se puede preparar una solución de electrolito que tenga una mayor conductividad eléctrica.

Adicionalmente, como el éter del disolvente orgánico, puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metiletil éter, metilpropil éter y etilpropil éter, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero no se limita a esto.

Y los ésteres entre los disolventes orgánicos incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, γ -butirolactona, γ -valerolactona y γ -caprolactona, o una mezcla de dos o más de los mismos, aunque la presente invención no se limita a esto.

La inyección del electrolito no acuoso se puede realizar en una etapa apropiada del proceso de fabricación del dispositivo electroquímico, dependiendo del proceso de fabricación y de las propiedades físicas requeridas del producto final. Es decir, se puede aplicar antes de ensamblar el dispositivo electroquímico o en la etapa final de ensamblaje del dispositivo electroquímico.

Un dispositivo electroquímico de este tipo incluye todos los dispositivos que sufren una reacción electroquímica, y los ejemplos específicos incluyen todos los tipos de pilas secundarias, pilas de combustible, pilas solares o condensadores como dispositivos de supercondensadores. En particular, entre las baterías secundarias, se prefiere una batería secundaria de litio que incluye una batería secundaria de metal litio, una batería secundaria de iones litio, una batería secundaria de polímero de litio o una batería secundaria de polímero de iones litio.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, las realizaciones de acuerdo con la presente invención se pueden modificar de diversas otras formas y el alcance de la presente invención no se debe interpretar como limitado a las realizaciones que se describen a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan para describir de manera más completa la presente invención a los expertos en la técnica.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en mayor detalle a través de ejemplos. Sin embargo, las realizaciones descritas en la memoria descriptiva y las configuraciones descritas en los dibujos son sólo las realizaciones más preferidas de la presente invención y no representan todas las ideas técnicas de la presente invención. Se entenderá que pueden existir diversas equivalencias y variaciones en su lugar en el momento de presentar la presente solicitud.

Ejemplos y ejemplos comparativos

Ejemplo 1

Se preparó una suspensión para las capas de material activo de electrodo positivo inferior 121 y 122 añadiendo el 97,05 % en peso de NCM ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) como material activo de electrodo positivo, el 0,95 % en peso de nanotubo de carbono (LUCAN-BT1001M, LG Chem, relación de aspecto 100 a 300) como material conductor, y el 2,0 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (KF9700, Kureha) como polímero aglutinante, a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como disolvente.

Se preparó una suspensión para las capas de material activo de electrodo positivo superior 131 y 132 añadiendo el

97,95 % en peso de NCM ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) como material activo de electrodo positivo, el 0,05 % en peso de nanotubo de carbono (LUCAN-BT1001M, LG Chem, relación de aspecto 100 a 300) como material conductor, y el 2,0 % en peso de KF9700 (Kureha) como polímero aglutinante, a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como disolvente.

- 5 La suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior 121 se reviste en un lado del colector de corriente de electrodo positivo 110 hecho de lámina de aluminio para tener un espesor de 60 μm con una cantidad de carga de 500 mg/25 cm^2 , y se aplicó por revestimiento sobre esto la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior 131 de modo que el espesor era de 3 μm con una cantidad de carga de 25 mg/25 cm^2 .
- 10 Al mismo tiempo, la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior 122 se reviste en el otro lado del colector de corriente de electrodo positivo 110 hasta un espesor de 55 μm con una cantidad de carga de 480 mg/25 cm^2 , y se aplicó por revestimiento sobre esto la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior 132 de modo que el espesor era de 3 μm con una cantidad de carga de 24 mg/25 cm^2 .
- 15 La estructura apilada del electrodo positivo preparado se muestra en la figura 1. Haciendo referencia a la figura 1, el electrodo positivo 100 fabricado para una batería secundaria de litio tiene una estructura en la que las capas de material activo de electrodo positivo inferiores 121 y 122 y las capas de material activo de electrodo positivo superiores 131 y 132 están apiladas secuencialmente en ambos lados del colector de corriente de electrodo positivo 110.
- 20 En la figura 1, cada una de las capas de material activo de electrodo positivo inferiores 121 y 122 tiene la misma composición de suspensión, y cada una de las capas de material activo de electrodo positivo superiores 131 y 132 también tiene la misma composición.
- 25 Sin embargo, como en el Ejemplo 1, la cantidad de carga y el espesor de un lado (lado superior) y el otro lado (lado trasero) se configuraron de manera diferente basándose en el colector de corriente.

Ejemplo 2

- 30 Se preparó una suspensión para las capas de material activo de electrodo positivo inferior 121 y 122 añadiendo el 97,1 % en peso de NCM ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) como material activo de electrodo positivo, el 0,9 % en peso de nanotubo de carbono (LUCAN-BT1001M, LG Chem, relación de aspecto 100 a 300) como material conductor, y el 2,0 % en peso de KF9700 (Kureha) como polímero aglutinante, a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como disolvente.
- 35 En la capa de material activo de electrodo positivo superior, se preparó una suspensión para las capas de material activo de electrodo positivo superior 131 y 132 añadiendo el 97,9 % en peso de NCM ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) como material activo de electrodo positivo, el 0,1 % en peso de nanotubo de carbono (LUCAN-BT1001M, LG Chem, relación de aspecto 100 a 300) como material conductor, y el 2,0 % en peso de KF9700 (Kureha) como polímero aglutinante, a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como disolvente. Después del secado, se preparó el electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 1.
- 40

Ejemplo 3

- 45 Se preparó una suspensión para las capas de material activo de electrodo positivo inferior 121 y 122 añadiendo el 97,15 % en peso de NCM ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) como material activo de electrodo positivo, el 0,85 % en peso de nanotubo de carbono (LUCAN-BT1001M, LG Chem, relación de aspecto 100 a 300) como material conductor, y el 2,0 % en peso de KF9700 (Kureha) como polímero aglutinante, a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como disolvente.
- 50 En la capa de material activo de electrodo positivo superior, se preparó una suspensión para las capas de material activo de electrodo positivo superior 131 y 132 añadiendo el 97,85 % en peso de NCM ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) como material activo de electrodo positivo, el 0,15 % en peso de nanotubo de carbono (LUCAN-BT1001M, LG Chem, relación de aspecto 100 a 300) como material conductor, y el 2,0 % en peso de KF9700 (Kureha) como polímero aglutinante, a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como disolvente. Después del secado, se preparó el electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1

- 60 Se preparó una suspensión de material activo de electrodo positivo añadiendo el 97,5 % en peso de NCM ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) como material activo de electrodo positivo, el 0,5 % en peso de nanotubo de carbono (LUCAN-BT1001M, LG Chem, relación de aspecto 100 a 300) como material conductor, y el 2,0 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (KF9700, Kureha) como polímero aglutinante, a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como disolvente.

- 65 La suspensión de material activo de electrodo positivo se cargó en un lado de un colector de corriente de electrodo positivo compuesto de lámina de aluminio hasta 525 mg/25 cm^2 y se revistió para tener un espesor de 63 μm , y se cargó en el otro lado hasta 504 mg/25 cm^2 y se revistió para tener un espesor de 58 μm . En lo sucesivo, se obtuvo un electrodo positivo que tenía una capa de material activo en ambos lados secando a vacío la suspensión de material activo de electrodo positivo revestido.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de adhesión

Para evaluar la adhesión entre el colector de corriente de aluminio y la capa de material activo de electrodo positivo, cada uno de los electrodos positivos preparados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos descritos anteriormente se cortó a un cierto tamaño y se fijó al vidrio portaobjetos, y luego se desprendió el colector de corriente y se midió la resistencia al desprendimiento a 90 grados para evaluar la adhesión. En ese momento, se usó UTM (Máquina de prueba universal) para medir la resistencia al desprendimiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

División	Fuerza adhesiva (gf/20 mm)
Ejemplo 1	31,5
Ejemplo 2	30,9
Ejemplo 3	30,7
Ejemplo comparativo 1	31,2

Con referencia a la Tabla 1, se puede observar que la adhesión de los Ejemplos 1 a 3 en los que se forma la capa de material activo de electrodo positivo de doble capa es igual o superior a la del Ejemplo comparativo 1 en el que se forma una capa de material activo de electrodo positivo de una sola capa. Por consiguiente, se puede observar que no se produce una disminución de la adherencia en el electrodo positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención, en comparación con el Ejemplo comparativo.

Ejemplo experimental 2: Evaluación del rendimiento del almacenamiento a alta temperatura

Para evaluación adicional, se fabricó una batería secundaria de litio que incluía cada uno de los electrodos positivos preparados en los Ejemplos y Ejemplos comparativos.

Para fabricar la batería secundaria de litio, se añadieron 100 partes en peso de grafito artificial (GT, Zichen (China)) como material activo de electrodo negativo, 1,1 partes en peso de negro de humo (Super-P) como material conductor, 2,2 partes en peso de caucho de estireno-butadieno y 0,7 partes en peso de carboximetilcelulosa a agua como disolvente para preparar de ese modo una suspensión de material activo de electrodo negativo, y la suspensión se aplicó por revestimiento una vez sobre una lámina de cobre, se secó y se prensó para preparar de este modo un electrodo negativo.

Por otra parte, se estiró polipropileno uniaxialmente usando un método seco para preparar un separador que tenía una estructura microporosa con un punto de fusión de 165 °C y una anchura de 200 mm en un lado. Luego se interpuso el separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para fabricar un conjunto de electrodos, y el conjunto de electrodos se incorporó a una caja de batería de tipo bolsa. En lo sucesivo, una solución electrolítica a base de carbonato de LiPF_6 1,5 M se inyectó para completar una batería.

Se evaluó el rendimiento del almacenamiento a alta temperatura para la batería secundaria y los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación (condiciones SOC 100, 60 °C).

De manera específica, después de preparar cada celda de la batería, la celda de la batería se cargó en un estado SOC 100. Después de 100 días de haber dejado la celda de la batería en un horno a 60 °C, la tasa de aumento de resistencia (%) durante el almacenamiento a alta temperatura de la celda de la batería se calculó comparando la resistencia inicial antes de abandonar la celda de la batería y la resistencia a la 6ª semana para evaluar así el rendimiento del almacenamiento a alta temperatura.

[Tabla 2]

División	Tasa de aumento de resistencia (%)
Ejemplo 1	8,57
Ejemplo 2	8,76
Ejemplo 3	9,76
Ejemplo comparativo 1	8,20

Con referencia a la Tabla 2, en comparación con el Ejemplo comparativo 1, se confirmó que las tasas de aumento de resistencia de los Ejemplos 1 a 3 en los que se formó la capa de material activo de electrodo positivo de doble capa estaban en un nivel similar. Por consiguiente, se puede observar que el electrodo positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención suprime un aumento de la resistencia durante el almacenamiento a alta temperatura hasta un cierto nivel, en comparación con el Ejemplo comparativo.

Ejemplo experimental 3: Evaluación de cortocircuito interno

Cada batería secundaria de litio preparada en el Ejemplo experimental 2 se sometió a un experimento de cortocircuito interno. Después de preparar cada celda de la batería, la celda de la batería estaba completamente cargada a un estado SOC 100. La porción central de cada celda de la batería se penetró a una velocidad de 80 mm/s usando una aguja (dentro de un diámetro de 3 mm o menos). En el estado donde se perforó la aguja, se observó si cada celda de la batería se encendió o explotó o no.

El mismo experimento se realizó en cinco celdas de batería en cada caso, y los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

División	Si se encendió o explotó
Ejemplo 1	X
Ejemplo 2	X
Ejemplo 3	X
Ejemplo comparativo 1	O

En la Tabla 3, no se produjo ignición en las celdas de batería de los Ejemplos 1 a 3. Sin embargo, en el caso del Ejemplo comparativo 1, la ignición se produjo en una muestra de cinco celdas de batería. Se puede observar que la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención suprime la reacción exotérmica interna incluso cuando hay un cortocircuito interno, para que no haya riesgo de ignición.

La descripción anterior es meramente ilustrativa de la idea técnica de la presente invención, y los expertos en la técnica a la que pertenece la presente invención pueden realizar diversas modificaciones y variaciones sin apartarse de las características esenciales de la presente invención. Por tanto, las realizaciones divulgadas en la presente invención no pretenden limitar la idea técnica de la presente invención sino describir la presente invención, y el alcance de la idea técnica de la presente invención no está limitado por estas realizaciones. El alcance de protección de la presente invención debe interpretarse mediante las siguientes reivindicaciones, y todas las ideas técnicas dentro del alcance equivalente a las mismas deben interpretarse como incluidas en el alcance de la presente invención.

<Descripción de los números de referencia>

100, 200: electrodo positivo para batería secundaria de litio

110, 210: colector de corriente de electrodo positivo

121, 122, 220: capa de material activo de electrodo positivo inferior

131, 132, 230: capa de material activo de electrodo positivo superior

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo positivo para una batería secundaria de litio (100, 200), comprendiendo el electrodo positivo:

- 5 un colector de corriente de electrodo positivo (110, 210); y una capa de material activo de electrodo positivo formada en una o ambas superficies del colector de corriente de electrodo positivo (110, 210),
 en donde la capa de material activo de electrodo positivo incluye una capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) formada para hacer contacto con el colector de corriente de electrodo positivo (110, 210);
 10 y una capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) formada sobre la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220),
 en donde la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) tiene un contenido de material conductor del 0,5 % en peso o más con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo inferior, y
 en donde la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) incluye un contenido de material conductor del 0,15 % en peso o menos con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo superior;
 15 en donde la capa de material activo de electrodo positivo incluye un componente de material activo que tiene una estructura de la siguiente Fórmula química 1:

[Fórmula química 1]



20 $0,5 < x < 1,3$, $0,5 < a < 1$, $0 < b < 0,25$, $0 < c < 0,25$, $a + b + c = 1$.

2. El electrodo positivo de la reivindicación 1, en donde el contenido de material conductor de la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) es del 0,85 al 0,95 % en peso con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220), y
 25 en donde el contenido de material conductor de la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) es del 0,05 al 0,15 % en peso con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230).

3. El electrodo positivo de la reivindicación 1, en donde si la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) y la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) se forman en ambos lados del colector de corriente de electrodo positivo (110, 210), un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) y la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) ubicadas en un lado del colector de corriente de electrodo positivo (110, 210) son iguales que o diferentes de un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) y la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) ubicadas en el otro lado del colector de corriente de electrodo positivo (110, 210).

4. El electrodo positivo de la reivindicación 1, en donde una relación D1:D2 de un espesor de sección transversal D1 de la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) con respecto a un espesor de sección transversal D2 de la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) está en un intervalo de 85 a 97 : 3 a 15.

5. El electrodo positivo de la reivindicación 1, en donde un espesor de sección transversal D2 de la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) está en un intervalo de 3 a 20 μm .

6. El electrodo positivo de la reivindicación 1, en donde una relación D1:D2 de un espesor de sección transversal D1 de la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) y un espesor de sección transversal D2 de la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) está en un intervalo de 90 a 97 : 3 a 10 y
 50 en donde el espesor de sección transversal D2 de la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) está en un intervalo de 3 a 15 μm .

7. El electrodo positivo de la reivindicación 1, en donde la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) usa nanotubos de carbono como material conductor.

8. Un método para fabricar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el método:

- una etapa de preparación de una suspensión para una capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) dispersando un primer material activo de electrodo positivo, un primer material conductor y un primer polímero aglutinante en un disolvente, y de preparación de una suspensión para una capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) dispersando un segundo material activo de electrodo positivo, un segundo material conductor y un segundo polímero aglutinante en un disolvente;
 una etapa de aplicación de una suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior a una o ambas superficies del colector de corriente de electrodo positivo; y
 65 una etapa de aplicación de una suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) sobre ésta antes o después de que se seque la suspensión para la capa de material activo de electrodo

positivo inferior (121, 122, 220),

en donde la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior (131, 132, 230) contiene un contenido de material conductor del 0,5 % en peso o más con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220), y

5 en donde la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) incluye un contenido de material conductor del 0,15 % en peso o menos con respecto a la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230).

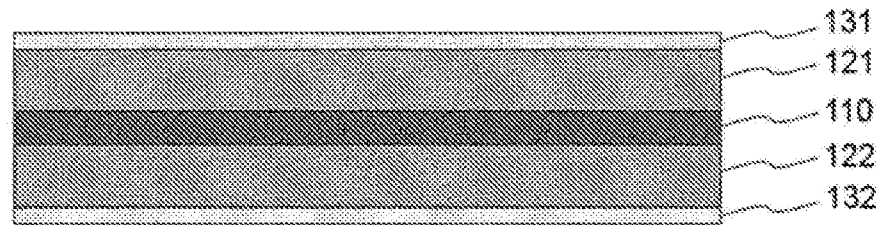
10 9. El método de la reivindicación 8, en donde si la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) y la suspensión para la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) se aplican a ambos lados del colector de corriente de electrodo positivo, un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) y la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) aplicadas en un lado del colector de corriente de electrodo positivo son iguales que o diferentes de un espesor y una cantidad de carga de la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) y la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) ubicadas en el otro lado del colector de corriente de electrodo positivo.

20 10. El método de la reivindicación 8, en donde una relación D1:D2 de un espesor de sección transversal D1 de la capa de material activo de electrodo positivo inferior (121, 122, 220) con respecto a un espesor de sección transversal D2 de la capa de material activo de electrodo positivo superior (131, 132, 230) está en un intervalo de 85 a 97 : 3 a 15.

11. Una batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 1.

【FIG. 1】

100



【FIG. 2】

200

