(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 370 703**

(51) Int. CI.:
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **01980993 .8**
(96) Fecha de presentación: **07.11.2001**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1341247**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2003**

(54) Título: **CÉLULA SECUNDARIA, NO ACUOSA, DE LITIO.**

(30) Prioridad:
17.11.2000 JP 2000351280

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.12.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.12.2011

(73) Titular/es:
ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA
3-23, NAKANOSHIMA 3-CHOME KITA-KU OSAKA-SHI
OSAKA 530-8205, JP

(72) Inventor/es:
KINOSHITA, Hajime y
YATA, Shizukuni

(74) Agente: **Durán Moya, Carlos**

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

Célula secundaria, no acuosa, de litio

La presente invención se refiere a una batería secundaria, no acuosa, de litio, que combina una elevada densidad de energía con una potencia elevada.

Los sistemas de almacenamiento nocturno de energía, los sistemas descentralizados de almacenamiento de energía para uso doméstico basados en la tecnología de generación de energía solar, los sistemas de almacenamiento de energía para vehículos eléctricos, etcétera, han atraído una amplia atención en los últimos años debido a que contribuyen a proteger el entorno global y a conservar los recursos naturales mediante la utilización de la energía de una forma más eficiente.

El requisito más importante de estos sistemas de almacenamiento es que la densidad de la energía de la batería utilizada debe ser elevada. En un intento para cumplir con este requisito, organizaciones tales como la Asociación de Investigación sobre la Tecnología de Almacenamiento de Energía de las Baterías de Litio (LIBES), por sus siglas en inglés, han estado desarrollando activamente baterías de iones de litio como candidatos prometedores para baterías de densidad de energía elevada.

El segundo requisito más importante es que la potencia de estos sistemas de almacenamiento debe ser estable. Por ejemplo, cuando se combina un motor de rendimiento elevado y un sistema de almacenamiento de energía (tal como en un vehículo eléctrico híbrido) o una célula de combustible y un sistema de almacenamiento de energía (tal como en un vehículo eléctrico de célula de combustible), si el motor o la célula de combustible deben funcionar con la eficiencia máxima, es esencial que funcionen a potencia constante, y en un sistema de almacenamiento de energía se requieren unas características de descarga de potencia a gran velocidad y/o unas características de carga a velocidad elevada, con el objeto de aceptar fluctuaciones de potencia en la carga o de regeneración de la energía.

Hoy en día, se utiliza habitualmente un condensador eléctrico de doble capa que utiliza carbón activado en el electrodo como dispositivo de almacenamiento de energía de potencia elevada, y se han desarrollado grandes condensadores cuyas densidades de potencia sobrepasan los 2 kW/L. Sin embargo, dado que la densidad de la energía de los mismos es solamente, aproximadamente, de 1 a 5 Wh/L, dichos dispositivos, cuando son utilizados solos, no se comportan bien en los sistemas de almacenamiento de energía mencionados anteriormente.

Por otra parte, las baterías de hidruros de níquel que se utilizan actualmente en los vehículos eléctricos híbridos tienen una elevada densidad de potencia, superior a 2 kW/L, y una densidad de energía de unos 160 Wh/L. Aún así, se han invertido enormes esfuerzos en la investigación encaminada a incrementar todavía más la fiabilidad de la batería mediante el aumento adicional de su densidad de energía y asimismo en la mejora de su estabilidad a temperaturas elevadas.

En el campo de las baterías de iones de litio, las investigaciones han avanzado hacia el incremento de la densidad de potencia. Por ejemplo, se han desarrollado baterías de iones de litio con una potencia elevada, superior a 3 kW/L, con un DOD del 50%, pero estas baterías tienen una densidad de energía no mayor de 100 Wh/L y en realidad están diseñadas para suprimir la densidad elevada de energía, que es la característica más destacada de una batería de iones de litio.

Así pues, existe una fuerte demanda para una batería que combine una potencia elevada (por lo menos, 2 kW/L) y una energía elevada (180 Wh/L), pero hasta el momento no se ha desarrollado ninguna batería que satisfaga estos requisitos técnicos.

Con el objeto de conseguir una elevada densidad de energía y una elevada densidad de potencia de manera simultánea en una batería de iones de litio, es necesario adoptar un enfoque en varios flancos para mejorar las características de los diversos materiales que constituyen la célula, tales como el material del electrodo negativo, el material del electrodo positivo, el electrolito, etc. En la actualidad, cuando se utilizan materiales para el electrodo negativo tales como materiales de carbono y materiales basados en grafito en la fabricación de baterías de iones de litio, la capacidad disminuye de forma marcada durante una descarga rápida, por ejemplo, de aproximadamente 5 minutos (densidad de corriente de 4.000 mA/g), si se compara con una descarga más lenta, de aproximadamente 1 hora (densidad de corriente de 300 mA/g). Por consiguiente, se requiere un avance significativo con el objeto de desarrollar una batería secundaria basada en litio que combine una densidad elevada de energía y una densidad elevada de potencia.

Además, los óxidos metálicos que contienen litio utilizados como materiales para los electrodos positivos en baterías de iones de litio (tipificados mediante $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, etc.) hacen que la capacidad de la batería baje de una forma acusada durante una descarga a gran velocidad de unos 5 minutos si se compara con una descarga de 1C, similar a los materiales basados en grafito utilizados para el electrodo negativo, de manera que una vez más es necesario un avance significativo para mejorar el rendimiento de una batería secundaria basada en litio.

Mientras tanto, el carbón activado utilizado en el condensador, un dispositivo de potencia elevada, tiene generalmente un área superficial específica como mínimo de 1.000 m^2/g. Incluso si se dopa la utilización de dicho condensador de carbón activado con iones de litio, la eficiencia del mismo es extremadamente reducida, y la densidad de un electrodo obtenido a partir del mismo es asimismo baja, haciendo de este modo difícil la utilización de dicho carbón activado en una batería que tenga una potencia elevada y una capacidad alta.

El documento JP-A-2000-138074 describe un electrodo positivo que contiene carbono activado y un óxido metálico de transición que contiene litio, un electrodo negativo que contiene el carbono activado y un electrolito orgánico que contiene una sal cuaternaria de onio.

El documento JP-A-11-026024 da a conocer una batería secundaria que utiliza una sal de litio como electrolito y un electrodo negativo que está compuesto de una pieza moldeada que contiene un material de carbono preparado sometiendo una mezcla de una resina termoendurecible con una sal metálica a un tratamiento térmico, en el que la proporción atómica (N/C) de nitrógeno a carbono es de 0,001 a 0,03, la distancia de separación de la retícula (d_{002}) en difracción por rayos X es de 3,65 a 4,00 Å, el área superficial específica según el método BET varía de 1 a 25 m^2/g y la capacidad total de poros es de 0,03 a 0,3 ml/g, mientras que el electrodo positivo está compuesto de una pieza moldeada que contiene carbono activado que tiene un área superficial específica según el método BET superior a 500 m^2/g.

El documento EP-A-0 973 180 describe una fuente de potencia secundaria que comprende un electrodo positivo que contiene carbono activado, un electrodo negativo que contiene un material de carbono capaz de dopar y desdopar iones de litio y un electrolito orgánico que contiene una sal de litio, en la que la proporción de la capacidad del electrodo positivo (C^+) con respecto a la capacidad del electrodo negativo (C^-) (es decir, C^+/C^-) varía de 0,1 a 1,2.

La patente US 4.510.216 describe una batería electroquímica que tiene electrodos sumergidos en una solución de un electrolito con un disolvente orgánico de manera tal que la fuerza electromotriz se genera dopando y/o desdopando dichos electrodos.

Por consiguiente, un objetivo primario de la presente invención es dar a conocer una batería secundaria basada en litio que tiene una densidad de energía elevada y una densidad de potencia elevada.

Como resultado de la investigación enfocada en los problemas mencionados anteriormente, encontrados en la técnica anterior, los inventores tuvieron éxito al conseguir una batería secundaria, no acuosa, de litio que combina una densidad de energía elevada con una densidad de potencia elevada, mediante la utilización de materiales específicos en el electrodo positivo y en el electrodo negativo.

Concretamente, la presente invención da a conocer la siguiente batería secundaria, no acuosa, de litio:

1. Una batería secundaria, no acuosa, de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito no acuoso, en la que:

1) El electrodo positivo comprende un material carbonoso poroso cuya área superficial específica BET es, por lo menos, de 500 m^2/g, o una mezcla de un material carbonoso poroso cuya área superficial específica BET es, por lo menos, de 500 m^2/g y un material capaz de ocluir y liberar litio, y

2) El electrodo negativo comprende un material carbonoso con partículas recubiertas, con una área superficial específica BET de 20 a 1.000 m^2/g, en el que dicho material con partículas recubiertas comprende un material carbonoso amorfo que forma una capa de cobertura en la superficie de las partículas de carbono activado que sirven de núcleo.

2. La batería secundaria, no acuosa, de litio según el punto 1 anterior, en la que el electrodo positivo comprende una mezcla de material carbonoso poroso cuya área superficial específica BET es, por lo menos, de 500 m^2/g y un material capaz de ocluir y liberar litio electroquímicamente, los cuales están mezclados en una proporción de mezclado de 100/0 a 30/70 (proporción en peso).

3. La batería secundaria, no acuosa, de litio según los puntos 1 ó 2 anteriores, en la que el electrodo negativo tiene una eficiencia inicial en culombios, por lo menos, de un 30% y una capacidad, por lo menos, de 300 mAh/g a una velocidad de descarga de 4.000 mA/g.

4. La batería secundaria, no acuosa, de litio según cualquiera de los puntos 1 a 3 anteriores, en la que el electrodo positivo comprende una mezcla de material carbonoso poroso cuya área superficial específica BET es, por lo menos, de 500 m^2/g y un material capaz de ocluir y liberar litio electroquímicamente, los cuales están mezclados en una proporción de mezclado de 100/0 a 30/70 (proporción en peso), y el electrodo negativo tiene una eficiencia inicial en culombios, por lo menos, de un 30% y una capacidad, por lo menos, de 300 mAh/g con una velocidad de descarga de 4.000 mA/g.

5. La batería secundaria, no acuosa, de litio según cualquiera de los puntos 1 a 4 anteriores, en la que el material del electrodo negativo es un material amorfo.

6. La batería secundaria, no acuosa, de litio según cualquiera de los puntos 1 a 5 anteriores, en la que la cantidad de material carbonoso es del 10 al 80% con respecto al peso del carbono activado.

7. La batería secundaria, no acuosa, de litio según cualquiera de los puntos 1 a 6 anteriores, en la que el material carbonoso se obtiene sometiendo las partículas de carbono que forman el núcleo a un tratamiento térmico en una atmósfera inerte que contiene un hidrocarburo gaseoso capaz de formar una capa de cobertura mediante tratamiento térmico en fase vapor.

8. La batería secundaria, no acuosa, de litio según cualquiera de los puntos 1 a 7 anteriores, en la que el área superficial específica BET de las partículas de carbono activado es, por lo menos, de 100 m^2/g

La figura 1 es un gráfico que muestra las características de la batería secundaria, no acuosa, de litio obtenida mediante el ejemplo 3 de la presente invención, y las características de la batería secundaria, no acuosa, de litio obtenida mediante el ejemplo comparativo 1.

A continuación se describirán en detalle realizaciones de la presente invención.

El material del electrodo positivo de la batería secundaria basada en litio de la presente invención comprende un material carbonoso poroso cuya área superficial específica medida mediante un método BET es, por lo menos, de 500 m^2/g, o una mezcla de un material carbonoso poroso cuya área superficial específica medida mediante BET es, por lo menos, de 500 m^2/g y un material capaz de ocluir y liberar litio electroquímicamente.

No existen limitaciones en el material carbonoso poroso utilizado como el material para el electrodo positivo, siempre que su área superficial específica medida mediante un método BET (denominada en adelante simplemente “área superficial específica”, excepto que sea necesario de otra forma) sea, por lo menos, de 500 m^2/g. Los ejemplos de material carbonoso poroso incluyen carbono activado y negro de carbón tal como negro “ketjen”, etcétera. El área superficial específica del material carbonoso poroso debe ser como mínimo de 500 m^2/g, pero es preferente que, por lo menos, sea de 1.000 m^2/g y más preferentemente, por lo menos, de 1.500 m^2/g. Si el área superficial específica del material carbonoso poroso es demasiado reducida, la magnitud del dopaje de las especies de aniones (comentadas más adelante) será demasiado pequeña y no se obtendrá una capacidad satisfactoria durante una descarga de potencia a una velocidad elevada. Desde el punto de vista de la densidad de empaquetado, es preferente que el área superficial específica del material carbonoso poroso utilizado para el electrodo positivo no sea mayor de 2.500 m^2/g.

El material para el electrodo positivo puede ser asimismo una combinación de un material carbonoso poroso y un material capaz de ocluir y liberar litio electroquímicamente (el material adicional utilizado aquí será denominado en adelante algunas veces simplemente como el “co-material”). No existen limitaciones para este co-material, siempre que sea capaz de ocluir y liberar litio electroquímicamente. Los ejemplos de co-material incluyen óxidos de cobalto que contienen litio, óxidos de níquel que contienen litio, óxidos de manganeso que contienen litio, mezclas de estos óxidos metálicos que contienen litio y óxidos que contienen litio producidos mediante la adición a los óxidos metálicos que contienen litio mencionados anteriormente o a las mezclas de óxidos metálicos que contienen litio, por lo menos, de otro u otros elementos metálicos (tales como añadiendo níquel, manganeso, hierro, vanadio, aluminio, magnesio, etc. a un óxido basado en cobalto; añadiendo cobalto, manganeso, hierro, vanadio, aluminio, magnesio, etc. a un óxido metálico basado en níquel, o añadiendo cobalto, níquel, hierro, vanadio, aluminio, magnesio, etc. a un óxido basado en manganeso). La cantidad de otro u otros elementos metálicos a añadir puede ser escogida de forma apropiada de acuerdo con el rendimiento requerido para el co-material, a la combinación de materiales que constituyen el óxido metálico que contiene litio y a otros varios factores. Por ejemplo, puede utilizarse una proporción de Co:Ni = 1:1 con un óxido metálico de Co-Ni que contenga litio. Asimismo, es posible utilizar un óxido de un metal tal como manganeso, vanadio, hierro o similar (que puede incluir asimismo otro u otros elementos metálicos), un compuesto de bisulfuro o similar. La frase “co-material capaz de ocluir y liberar litio electroquímicamente” tal como se utiliza en la presente invención no incluye, por supuesto, el material carbonoso poroso mencionado anteriormente cuya área superficial específica es como mínimo de 500 m^2/g.

En el electrodo positivo de la batería perteneciente a la presente invención, el material carbonoso poroso está dopado con los aniones contenidos en el electrolito durante la carga de la batería, y estos aniones quedan sin dopar durante la descarga. Esta reacción de dopaje/no dopaje se produce a una velocidad extremadamente elevada, suficientemente rápida, por ejemplo, para mantener una velocidad de descarga con una potencia elevada, superior a 10C.

Cuando se requiere que la batería secundaria de la presente invención tenga una potencia elevada durante un periodo de tiempo relativamente corto y que mantenga su potencia durante periodos cortos (esto es, cuando no es necesario que la batería tenga una capacidad muy grande), el material carbonoso poroso puede ser utilizado solo

como el electrodo positivo. Por el contrario, cuando se requiere a la vez dicha salida y dicha capacidad elevadas, el co-material puede ser utilizado junto con el material carbonoso poroso. La capacidad del co-material en la presente invención varía con el peso específico del mismo, y es preferente utilizar un material que pueda proporcionar una capacidad específica, por lo menos, de 100 mAh/g.

Tanto para utilizar solamente un material carbonoso poroso con un área superficial específica como mínimo de 500 m^2/g, o para utilizar una mezcla de un material carbonoso poroso con un área superficial específica como mínimo de 500 m^2/g y un material capaz de ocluir y liberar litio electroquímicamente, y cómo fijar una proporción de mezclado cuando se utiliza una mezcla, etc. están determinados de forma apropiada y dictados por las especificaciones de la batería objetivo. Por ejemplo, cuando la batería debe ser utilizada en un vehículo eléctrico híbrido o similar, se requiere una potencia elevada durante periodos relativamente cortos y necesita mantenerse solamente durante unos 10 segundos, de manera que solamente puede utilizarse un material carbonoso poroso. En el caso de baterías que requieran una salida elevada y una capacidad elevada, es deseable utilizar una mezcla de material carbonoso poroso con un área superficial específica como mínimo de 500 m^2/g y un co-material. En cualquier caso, las características de capacidad y potencia de la batería serán mejores que las de un condensador eléctrico de doble capa que utilice carbono activado en el electrodo.

Cuando se utiliza una mezcla de un material carbonoso poroso con un área superficial específica como mínimo de 500 m^2/g y un co-material, es preferente que la proporción de mezclado del co-material no sea mayor del 70%, y más preferentemente no mayor del 50%, con respecto al peso combinado de los dos materiales. No puede conseguirse una potencia suficiente si la proporción de mezclado del co-material es mayor del 70%.

El electrodo negativo de la presente invención comprende un material carbonoso cuya área superficial específica medida mediante un método BET es de 20 a 1.000 m^2/g, preferentemente de 50 a 800 m^2/g, y más preferentemente de 100 a 600 m^2/g. Si el área superficial específica es demasiado pequeña, la potencia no será suficientemente elevada. Por otra parte, si el área superficial específica es demasiado grande, la eficiencia inicial de carga/descarga de los iones de litio disminuirá de forma acusada y se deteriorará la densidad del electrodo que utiliza el material del electrodo negativo, conduciendo a una reducción de la capacidad por unidad de volumen. Para elevar la velocidad de migración de los iones de litio desde el electrodo negativo al electrolito, el electrolito debe poder atravesar por permeabilidad de forma adecuada el material activo, y con este fin es preferente que un cierto volumen de poros, particularmente los de un diámetro comprendido entre unos 10 a 100 Å, estén controlados de forma adecuada. En general, no existen limitaciones particulares en el material del electrodo negativo de la batería secundaria de litio, siempre que tenga las características anteriores y la estructura según la presente invención. Tomando en consideración la migración de los iones de litio en el interior del material activo, se utiliza un material de carbono amorfo. Un material de carbono amorfo tiene una curva de carga/descarga con una pendiente más suave que un material cristalino tal como grafito, y asimismo es preferente a un material cristalino porque el litio puede ser cargado y descargado a una velocidad mayor.

La capacidad del material del electrodo negativo de la batería secundaria de litio perteneciente a la presente invención es, por lo menos, de 400 mAh/g, y preferentemente por lo menos, de 500 mAh/g. En la técnica anterior, los materiales activos del electrodo negativo de la batería de iones de litio tienen generalmente una capacidad de unos 200 a 300 mAh/g. No obstante, para obtener una batería de potencia elevada, es preferente que la porosidad del electrodo negativo que soporta el electrolito, tal como se comenta más adelante (la suma de la porosidad del material del propio electrodo negativo y la porosidad que puede ser atribuida a los intersticios entre las partículas del material del electrodo negativo en el electrodo negativo formado), esté fijada entre un 35 y un 60% y la densidad de energía de la batería tiende a disminuir cuando la capacidad del material activo es inferior a 400 mAh/g.

Según la presente invención, el material del electrodo negativo para una batería secundaria basada en litio que satisface los requisitos anteriores es carbono amorfo (tal como un material poliacénico, un carbono no cristalino, etcétera). Más concretamente, es un material carbonoso (un material con partículas recubiertas) con un área superficial específica aproximadamente de 20 a 1.000 m^2/g, obtenida mediante la formación de una capa de cobertura que comprende un material carbonoso amorfo (tal como un material poliacénico o carbono no cristalino, etcétera) en la superficie de las partículas de carbono que sirven de núcleo (partículas nucleares de carbono)

Por ejemplo, dicho material laminado en partículas puede ser fabricado de la forma siguiente. Las partículas nucleares de carbono (tales como carbono activado, carbón vegetal, material poliacénico, etcétera; denominadas en adelante de forma global como “carbono activado”) con partículas de un tamaño medio comprendido aproximadamente entre 1 y 500 µm (y preferentemente entre 1 y 50 µm) y un área superficial específica, por lo menos, de 100 m^2/g (y preferentemente por lo menos, de 600 m^2/g) son sometidas a un tratamiento térmico en presencia de una resina fenólica, poliparafenileno, sulfuro de polifenileno, micro-perlas de mesocarbono, brea, fibras en base de brea, carbón de coque o similares, que forma una capa de cobertura en la superficie de las partículas; o la superficie del carbono activado está recubierta previamente con un precursor de carbono (una substancia orgánica líquida, o una substancia orgánica sólida tal como alquitrán, brea, una resina sintética o similar que ha sido disuelta en un disolvente orgánico) capaz de formar una capa de cobertura mediante tratamiento térmico, después de lo cual se lleva a cabo un tratamiento térmico para formar una capa de cobertura; o el carbono activado se trata térmicamente en una atmósfera inerte que contenga un gas de un hidrocarburo tal como xileno, benceno o similar,

capaz de formar una capa de cobertura mediante tratamiento térmico en fase vapor. El material mencionado anteriormente puede ser fabricado mediante los métodos descritos anteriormente. No existen limitaciones en la primera materia del carbono activado siempre que el material laminado en partículas resultante presente las características deseadas, y pueden utilizarse productos disponibles comercialmente obtenidos a partir de una diversidad de materias primas tales como las basadas en petróleo, basadas en carbón, basadas en plantas, basadas en polímeros o similares. El tratamiento térmico se realiza preferentemente a una temperatura de aproximadamente 500 a 1.500º C con el objeto de recubrir la superficie del carbono activado con un material carbonoso amorfo, tal como un carbono no cristalino, o un material poliacénico. Es particularmente favorable recubrir la superficie del carbono activado con un material poliacénico mediante un tratamiento térmico aproximadamente de 500 a 700º C. Específicamente, un material laminado en partículas que tenga una capa de cobertura fabricada de un material poliacénico es favorable desde el punto de vista de la seguridad, debido a que después del dopaje con litio, la reacción del material con el electrolito a una temperatura aproximadamente de 150º C genera menos calor.

La cantidad de material carbonoso que recubre el carbono activado se determina de forma apropiada de acuerdo con la estructura y las características (tales como el diámetro de los poros y la porosidad) de la materia prima del carbono activado, y habitualmente es aproximadamente del 10 al 80% con respecto al peso del carbono activado, aunque no está limitado a ello.

El material del electrodo negativo de la presente invención tiene una eficiencia inicial en culombios, por lo menos, de un 30% (preferentemente, por lo menos, 50%), y tiene una capacidad, por lo menos, de 300 mAh/g (preferentemente, por lo menos, de 320 mAh/g, e incluso más preferentemente, por lo menos, de 400 mAh/g) a una velocidad de descarga de 4.000 mA/g. Este valor puede ser medido, por ejemplo, con un electrodo fabricado a partir del material del electrodo negativo en el caso de una batería secundaria de la presente invención basada en litio, obtenida mediante el método comentado anteriormente. Incluso si el material carbonoso tiene un área superficial específica (método BET) de 20 a 1.000 m^2/g, una batería secundaria basada en litio que combine la elevada densidad de energía deseada con una alta potencia, no puede ser obtenida si la eficiencia inicial en culombios y/o la capacidad están fuera de la gama anterior.

El material del electrodo negativo de la presente invención puede ser dopado previamente con litio. El dopado previo con litio permite controlar la eficiencia inicial en culombios, la capacidad, las características de potencia, etcétera, de la batería. El dopado previo del material del electrodo negativo en la presente invención se realiza preferentemente de forma electroquímica una vez que el material del electrodo negativo ha sido conformado en forma de electrodo. Los ejemplos específicos de un método de dopado previo antes del montaje de la batería incluyen un método en el que está dispuesto un sistema electroquímico que utiliza litio metálico como electrodo antagonista, y en esta situación se realiza el dopado previo en un electrolito no acuoso (comentado más adelante), un método en el que un electrodo negativo impregnado de electrolito es laminado junto con litio metálico, y otros métodos. Cuando el dopado previo se realiza una vez montada la batería, el electrodo negativo puede ser revestido con una fuente de litio (tal como litio metálico), después de lo cual se vierte un electrolito en la batería mientras el electrodo negativo y la fuente de litio están en contacto eléctrico.

El método para la conformación del material del electrodo positivo y el material del electrodo negativo de la presente invención en forma de electrodos puede ser escogido de forma apropiada según la forma, características etcétera de la batería secundaria, no acuosa, deseada, entre los métodos conocidos. Por ejemplo, puede obtenerse un electrodo mediante la mezcla del material del electrodo positivo (o del material del electrodo negativo) con una resina aglutinante y, si es necesario, con un material conductor, y moldeándolo a continuación. No existen limitaciones particulares sobre el tipo de resina aglutinante, y los ejemplos incluyen fluoruro de polivinilideno, politetrafluoretileno, y otras de dichas fluororesinas, fluorogomas, SBR, resinas acrílicas y polietileno, polipropileno u otras de tales poliolefinas.

No existen limitaciones particulares en la cantidad de resina aglutinante utilizada para el electrodo positivo y el electrodo negativo. La cantidad puede ser determinada de forma adecuada según el tipo, tamaño de las partículas y forma del material del electrodo positivo y del material del electrodo negativo de la presente invención, el grosor deseado y la resistencia de los electrodos, etcétera. Por ejemplo, generalmente es favorable utilizar la resina aglutinante en una proporción del 1 al 30% en peso del material del electrodo positivo o del material del electrodo negativo de la presente invención.

En la presente invención, cuando el electrodo negativo está formado en un colector de corriente, no existen limitaciones particulares en este tema, y otros, del colector. Puede utilizarse lámina de cobre, lámina de acero inoxidable, lámina de titanio o similar. Asimismo, es posible utilizar un material base como un colector que permita que el electrodo esté formado en una lámina metálica o en un intersticio entre metales, tal como en metal expandido, malla o similar.

Los ejemplos del electrolito utilizado en la batería de la presente invención incluyen cualquier electrolito no acuoso conocido, tal como un electrolito de un gel de polímero, un electrolito de polímero o un electrolito no acuoso que contenga una sal de litio. El electrolito puede ser determinado de forma apropiada según el tipo de material del electrodo positivo, las propiedades del material del electrodo negativo, la tensión de carga y otras condiciones de

dicha utilización. Para obtener una batería con una potencia elevada, es preferente que el electrolito tenga una conductividad como mínimo de 1 x 10^{-3} S/cm, siendo preferente una conductividad como mínimo de 3 x 10^{-3} S/cm. Los ejemplos de electrolitos no acuosos que contienen una sal de litio incluyen los producidos disolviendo dichas sales de litio $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$ y similares en uno o varios tipos de disolventes orgánicos, tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de metil etilo, dimetoxietano, γ-butil lactona, acetato de metilo y formiato de metilo. No existen limitaciones particulares en la concentración de la solución del electrolito y generalmente se considera práctico aproximadamente de 0,5 a 2 mol/L. Naturalmente, es mejor que el contenido en agua de la solución de electrolito sea tan bajo como sea posible, y 100 ppm o menos es favorable. En esta especificación la expresión "electrolito no acuoso" se refiere no solo a soluciones electrolíticas no acuosas y a soluciones electrolíticas orgánicas, sino también a soluciones electrolíticas que contengan un gel o un electrolito sólido.

No existen limitaciones particulares en la forma, tamaño, etc. de la batería secundaria, no acuosa, de la presente invención. La batería puede ser cilíndrica, rectangular, de forma plana, en forma de caja, o tener cualquier otra configuración según se desee.

La presente invención da a conocer una batería secundaria, no acuosa, de litio que tiene una densidad de energía elevada y asimismo una potencia elevada.

EJEMPLOS

A continuación se describirán con mayor detalle las características fundamentales de la presente invención, facilitando ejemplos.

Ejemplo 1

(1) Se dispusieron en una cesta de malla de acero inoxidable 5 g de un carbono activado basado en brea disponible comercialmente (tamaño de las partículas: 10 µm; área superficial específica: 2.000 m^2/g), la cual se colocó sobre un plato de cerámica que contenía 10 g de brea isotrópica (punto de ablandamiento: 270º C), fue introducida en un horno cilíndrico de pequeño tamaño (diámetro interior del núcleo del horno: 100 mm), y fue sometida a un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico fue llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno y el caudal de nitrógeno se fijó en 0,5 L/min. El interior del horno se calentó a 700º C, se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas y se dejó enfriar naturalmente hasta 60º C, y a continuación se recogió del horno un material carbonoso recubierto de carbono activado.

El material carbonoso y tratado térmicamente recubierto de carbono activado obtenido de este modo, pesaba un 50% más que la materia prima de carbono activado en base de brea, y su área superficial específica se midió mediante un método BET (dispositivo de medición: NOVA1200 fabricado por Yuasa Ionics) y se halló que era de 550 m^2/g.

A continuación, se mezclaron 100 partes en peso del material carbonoso recubierto con carbono activado obtenido anteriormente con 10 partes en peso de negro de acetileno, 10 partes en peso de PVdF (fluoruro de polivinilideno) y 200 partes en peso de NMP (N-metilpirrolidona) para obtener una emulsión. Un lado de una lámina de cobre de un grosor de 14 µm se recubrió con la emulsión así obtenida y este producto se secó y se prensó para obtener un electrodo con un grosor de 50 µm. Este electrodo tenía una densidad de 1,01 g/cm^3.

Se fabricó una célula electroquímica en una caja seca de argón utilizando el electrodo obtenido anteriormente como electrodo de trabajo, utilizando litio metálico como electrodo antagonista y un electrodo de referencia, y utilizando una solución obtenida disolviendo $LiPF_6$ en una concentración de 1 mol/L, en una mezcla de disolventes compuesta de carbonato de etileno y carbonato de metil etilo en una proporción en peso de 3:7 como el electrolito. Se realizo un dopado con litio a una velocidad de 100 mA/g con respecto al peso de material activo hasta que la tensión alcanzó 1 mV con respecto al potencial del litio, y a continuación se aplicó una tensión constante de 1 mV durante 20 horas con respecto al potencial de litio, lo que completó el dopaje. A continuación, se realizó la eliminación del dopaje hasta 2 V con respecto al potencial de litio a una velocidad de 100mA/g con respecto al peso de material activo, con lo que se obtuvo una capacidad de descarga de 605 mAh/g y una eficiencia inicial en culombios del 56%.

A continuación, se variaron las velocidades de carga y descarga y se midió la capacidad. Específicamente, se obtuvo una capacidad, por lo menos, de 400 mA/g al descargar a 4.000 mA/g o al cargar durante 5 minutos (realizada a una velocidad de 4.000 mA/g con respecto al peso de material activo hasta que la tensión alcanzó 1 mV con respecto al potencial de litio, se aplicó una tensión constante de 1 mV con respecto al potencial de litio y el tiempo total de carga se fijó en 5 minutos).

(2) Se mezclaron 100 partes en peso de un carbono activado basado en brea, disponible comercialmente, (tamaño de las partículas: 10 µm; área superficial específica: 2.000 m^2/g), 5 partes en peso de negro "ketjen", 10 partes en peso de PVdF y 250 partes en peso de NMP para obtener una emulsión para el electrodo positivo. Esta emulsión se

utilizó para recubrir una lámina de aluminio de un grosor de 20 µm que servía de colector, y este producto fue secado y prensado para obtener un electrodo positivo con un grosor de 150 µm.

(3) Se montó una batería apilando el electrodo negativo (50 mm x 30 mm) y el electrodo positivo (50 mm x 30 mm) obtenidos anteriormente en (1) y (2), de manera que estuvieran situados uno frente a otro con un separador interpuesto entre ellos (polietileno poroso fabricado por Tonen Tapyrus; 52 mm x 32 mm). En este caso, el electrodo negativo había sido dopado previamente electroquímicamente con litio a 1.000 Ah/g con respecto al peso del material, y la solución electrolítica se obtuvo disolviendo $LiPF_6$ en una concentración de 1 mol/L en una mezcla de disolventes que comprende carbonato de etileno y carbonato de metil etilo en una proporción en peso de 3:7.

(4) La batería fabricada anteriormente se cargó hasta 4,2 V con una corriente de 2 mA, después de lo cual se aplicó una tensión constante de 4,2 V, y esta carga de una corriente constante a tensión constante continuó durante 8 horas. A continuación, se descargó la batería hasta 2,5 V con una corriente constante de 2 mA. La capacidad de descarga fue de 6 mAh.

La batería se cargó de nuevo a continuación hasta 4,2 V con una corriente de 2 mA, después de lo cual se aplicó una tensión constante de 4,2 V, y esta carga a corriente constante y tensión constante continuó durante 8 horas, después de lo cual se descargó la batería durante 10 segundos con una corriente de 500 mA, y a continuación fue cargada durante 1 minuto a 4,2 V (corriente máxima de 1.000 mA), y este ciclo se repitió 10 veces, con lo cual se pudo obtener una corriente a una velocidad elevada, superior a 80C.

Ejemplo 2

(1) Se mezclaron 50 partes en peso de $LiCoO_2$ (C-012 fabricado por Seimi Chemical), 50 partes en peso de un carbono activado basado en brea disponible comercialmente, (tamaño de las partículas: 10 µm; área superficial específica: 2.000 m^2/g), 8 partes en peso de PVdF y 200 partes en peso de NMP para obtener una emulsión para el electrodo positivo. Esta emulsión se utilizó para recubrir una lámina de aluminio de un grosor de 20 µm que servía de colector, y este producto se secó y se prensó para obtener un electrodo positivo con un grosor de 150 µm.

(2) Se montó una batería apilando el electrodo positivo (50 mm x 30 mm) obtenido anteriormente en (1) y un electrodo negativo, el mismo que en el ejemplo 1 (50 mm x 30 mm), de manera que estaban situados uno frente a otro con un separador interpuesto entre ellos (polietileno poroso fabricado por Tonen Tapyrus; 52 mm x 32 mm). En este caso, el electrodo negativo había sido dopado previamente electroquímicamente con litio a 500 Ah/g con respecto al peso del material, y la solución electrolítica se obtuvo disolviendo $LiPF_6$ en una concentración de 1 mol/L en una mezcla de disolventes que comprende carbonato de etileno y carbonato de metil etilo en una proporción en peso de 3:7.

(3) La batería fabricada anteriormente se cargó hasta 4,2 V con una corriente de 5 mA, después de lo cual se aplicó una tensión constante de 4,2 V y esta carga de una corriente constante a tensión constante continuó durante 8 horas. A continuación, se descargó la batería hasta 2,5 V con una corriente constante de 5 mA. La capacidad de descarga fue de 25 mAh.

La batería se cargó de nuevo a continuación hasta 4,2 V con una corriente de 5 mA, después de lo cual se aplicó una tensión constante de 4,2 V, y esta carga a corriente constante y tensión constante continuó durante 8 horas, después de lo cual se descargó la batería durante 10 segundos con una corriente de 750 mA, y a continuación fue cargada durante 1 minuto a 4,2 V (corriente máxima de 750 mA), y este ciclo se repitió 10 veces, con lo cual se pudo obtener una corriente a una velocidad elevada, superior a 30C.

Ejemplo comparativo 1

(1) Se mezclaron 100 partes en peso de un carbono activado basado en brea disponible comercialmente, (tamaño de las partículas: 10 µm; área superficial específica: 2.000 m^2/g), 5 partes en peso de negro “ketjen”, 10 partes en peso de PVdF y 250 partes en peso de NMP para obtener una emulsión para el electrodo. Esta emulsión se utilizó para recubrir una lámina de aluminio de un grosor de 20 µm que servía de colector, y este producto fue secado y prensado para obtener un electrodo con un grosor de 100 µm (utilizado como el electrodo positivo y el electrodo negativo en (2) más adelante).

(2) Se montó un condensador eléctrico de doble capa utilizando los electrodos fabricados en (1) (50 mm x 30 mm) como electrodos positivos y negativos y apilando estos electrodos de modo que estaban situados uno frente al otro, con un separador interpuesto entre ellos (papel de condensador electrolítico; 52 mm x 32 mm). La solución electrolítica se obtuvo disolviendo tetrafluoroborato de trietilmetilamonio en una concentración de 1,5 mol/L en carbonato de propileno. La batería fabricada de esta manera se cargó hasta 2,5 V con una corriente de 2,5 mA, después de lo cual se aplicó una tensión constante de 2,5 V y esta carga con corriente constante a tensión constante continuó durante 8 horas. A continuación, se descargó la batería hasta 1 V con una corriente constante de 1 mA. La capacidad de la descarga fue de 2,7 mAh.

La batería fue cargada de nuevo hasta 2,5 V con una corriente de 2 mA, después de lo cual se aplicó una tensión constante de 2,5 V y esta carga con corriente constante a tensión constante continuó durante 8 horas, después de lo que se descargó la batería con una corriente de 500 mA, con lo cual la tensión del condensador descendió por debajo de 1 V en 10 segundos.

Ejemplo 3

(1) 50 g de un carbono activado basado en brea disponible comercialmente (tamaño de las partículas: 10 µm; área superficial específica: 2.000 m^2/g), se dispusieron en una cesta de malla de acero inoxidable (300 mm x 200 mm; profundidad: 50 mm) que se colocó en una cubeta de acero inoxidable que contenía 100 g de brea isotrópica (punto de ablandamiento: 270º C). La cubeta se recubrió (dejando un pequeño intersticio debido a que la cesta estaba fabricada de malla de acero inoxidable), y se colocó en un horno eléctrico rectangular (dimensiones interiores del horno: 400 mm x 400 mm x 400 mm) y fue sometida a un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico se realizó en atmósfera de nitrógeno y el caudal de nitrógeno se fijó en 5 L/min. El interior del horno se calentó a 700º C, se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas, se dejó enfriar de forma natural hasta 60º C y a continuación se extrajo del horno el material carbonoso recubierto de carbono activado.

El material carbonoso tratado térmicamente y recubierto de carbono activado obtenido de este modo pesaba un 29% más que la primera materia de carbono activado basada en brea, y su área superficial específica se midió mediante un método BET (dispositivo de medición: NOVA 1200 fabricado por YUASA Ionics) y se halló que era de 830 m^2/g.

A continuación, se mezclaron 100 partes en peso del material carbonoso recubierto de carbono activado obtenido anteriormente con 10 partes en peso de negro de acetileno, 10 partes en peso de PVdF (fluoruro de polivinilideno) y 200 partes en peso de NMP (N-metilpirrolidona) para obtener una emulsión. A continuación, se recubrieron ambos lados de una lámina de cobre de un grosor de 14 µm con la emulsión obtenida de esta manera y este producto se secó y se prensó para obtener un electrodo A con un grosor de 154 µm. Asimismo, se recubrió un lado de una lámina de cobre de un grosor de 14 µm y este producto se secó y se prensó para obtener un electrodo B con un grosor de 84 µm. Los electrodos así obtenidos tenían ambos una densidad de 0,85 g/ cm^3. +++

Se fabricó una célula electroquímica en el interior de una caja seca de argón utilizando el electrodo B de una sola cara obtenido anteriormente como electrodo de trabajo, utilizando litio metálico como electrodo antagonista y un electrodo de referencia, y utilizando una solución obtenida disolviendo $LiPF_6$ en una concentración de 1 mol/L en una mezcla de disolventes que comprende carbonato de etileno y carbonato de dietilo en una proporción en peso de 3:7 como electrolito. El dopado con litio se realizó a una velocidad de 100 mA/g con respecto al peso de material activo hasta que la tensión llegó a 1 mV con respecto al potencial de litio y a continuación se aplicó una tensión constante de 1 mV con respecto al potencial de litio durante 20 horas, que completó el dopaje. A continuación se eliminó el dopaje hasta 2 V con respecto al potencial de litio a una velocidad de 100 mA/g con respecto al peso de material activo, con lo cual se obtuvo una capacidad de descarga de 560 mAh/g y una eficiencia inicial en culombios del 51%.

A continuación, se varió la velocidad de descarga y la capacidad medida. Se obtuvo una capacidad de 320 mA/g al descargar a 4.000 mA/g.

(2) Se mezclaron 100 partes en peso de un carbono activado basado en brea, disponible comercialmente, (tamaño de las partículas: 10 µm; área superficial específica: 2.000 m^2/g), 5 partes en peso de negro “ketjen”, 10 partes en peso de PVdF y 250 partes en peso de NMP para obtener una mezcla emulsionada para el electrodo positivo. Esta emulsión se utilizó para recubrir ambos lados de una lámina de aluminio de un grosor de 20 µm que servía de colector, y este producto fue secado y prensado para obtener un electrodo positivo con un grosor de 320 µm. El electrodo así obtenido tenía una densidad de 0,62 g/cm^3.

(3) Los electrodos negativos (dos de los electrodo negativos B de una sola cara y tres de los electrodos negativos A de dos caras; 15 mm x 21 mm) y los electrodos positivos (cuatro de los electrodo positivos de dos caras; 14 mm x 20 mm) obtenidos en (1) y (2) anteriormente, y los separadores (polietileno poroso; 16 mm x 22 mm) se apilaron en el orden siguiente: electrodo negativo B de una cara / separador / electrodo positivo de dos caras / separador / electrodo negativo A de dos caras / separador / electrodo positivo de dos caras / separador / electrodo negativo A de dos caras / separador / electrodo positivo de dos caras / separador / electrodo negativo A de dos caras / separador / electrodo positivo de dos caras / separador / electrodo negativo B de una cara. Los terminales positivos y negativos de los electrodos se soldaron y se introdujeron en una bolsa de película laminada de resina-aluminio, después de lo cual se vertió el electrolito y la abertura de la resina se fundió mediante calor y se cerró. Se unió por presión de litio metálico de un grosor de 20 µm a la superficie de todos los electrodos negativos antes del apilado. La solución electrolítica se obtuvo disolviendo $LiPF_6$ en una concentración de 1 mol/L en una mezcla de disolventes que comprende carbonato de etileno y carbonato de dietilo en una proporción en peso de 3:7. Se dejó permanecer la batería fabricada de esta forma durante 1 día antes de iniciar las mediciones.

(4) La batería fabricada anteriormente se cargó hasta 4,0 V con una corriente de 2 mA, después de lo cual se aplicó una tensión constante de 4,0 V, y esta carga con una corriente constante a tensión constante continuó durante 8

horas. A continuación, la batería se descargó hasta 2,0 V con una corriente constante de 13 mA. La capacidad de descarga era de 11,3 mAh.

La batería se cargó de nuevo hasta 4,0 V con una corriente de 2 mA, después de lo cual se aplicó una tensión constante de 4,0 V y esta carga con una corriente constante a tensión constante de 4,0 voltios continuó durante 8 horas, después de lo que la batería se descargó hasta 2,0 V con una corriente constante de 130 mA. La capacidad de descarga era de 9,8 mAh. Se realizó una vez más una carga de la misma manera, después de lo cual la batería se descargó hasta 2,0 V con una corriente constante de 780 mA. La capacidad de descarga era de 7 mAh.

La figura 1 es un gráfico de las curvas de descarga bajo diversas condiciones en el caso de las baterías obtenidas en el ejemplo 3 y en el ejemplo comparativo 2 (a continuación).

Ejemplo comparativo 2

(1) Se mezclaron 100 partes en peso de un carbono activado basado en brea disponible comercialmente, (tamaño de las partículas: 10 µm; área superficial específica: 2.000 m^2/g), 5 partes en peso de negro “ketjen”, 10 partes en peso de PVdF y 250 partes en peso de NMP para obtener una emulsión para el electrodo. Esta emulsión se utilizó para recubrir ambos lados de una lámina de aluminio de un grosor de 20 µm que servía de colector de la corriente, y este producto fue secado y prensado para obtener un electrodo C con un grosor de 320 µm (utilizado como el electrodo positivo y el electrodo negativo en (2) más adelante). Asimismo, se recubrió un lado de una lámina de aluminio de un grosor de 20 µm y este producto se secó y se prensó para obtener un electrodo D con un grosor de 170 µm (utilizado como el electrodo positivo y el electrodo negativo en (2), más adelante). Los electrodos obtenidos de esta manera tenían ambos una densidad de 0,62 g/ c.c.

(2) Los electrodos fabricados en (1) (dos de los electrodos D de una sola cara utilizados como negativos, dos de los electrodos C de dos caras utilizados como negativos, y tres de los electrodos positivos C de dos caras utilizados como positivos; 14 mm x 20 mm) y los separadores (papel de condensador electrolítico; 16 mm x 22 mm se apilaron en el orden de: electrodo D de una cara (electrodo negativo) / separador / electrodo C de dos caras (electrodo positivo) / separador / electrodo C de dos caras (electrodo negativo) / separador / electrodo C de dos caras (electrodo positivo) / separador / electrodo C de dos caras (electrodo negativo) / separador / electrodo C de dos caras (electrodo positivo) / separador / electrodo D de una cara (electrodo negativo). Los terminales de los electrodos positivos y negativos se soldaron y se introdujeron en una bolsa de película laminada de resina-aluminio después de lo cual se vertió el electrolito y la abertura de la resina se fundió mediante calor y se cerró.

La solución electrolítica se obtuvo disolviendo tetrafluoroborato de trietilmetilamonio en una concentración de 1,5 mol/L en un disolvente (carbonato de propileno).

(4) La batería fabricada de esta forma se cargó hasta 2,5 V con una corriente de 2 mA, después de lo cual se aplicó una tensión constante de 2,5 V y esta carga con una corriente constante a tensión constante continuó durante 8 horas. A continuación se descargó la batería hasta 0 V con una corriente constante de 10 mA. La capacidad de descarga fue de 7,5 mAh.

A continuación se cargó la batería hasta 2,5 V con una corriente de 2 mA, después de lo cual se aplicó una tensión constante de 2,5 V y esta carga con una corriente constante a tensión constante continuó durante 8 horas, después de lo cual se descargó la batería hasta 0 V con una corriente constante de 100 mA. La capacidad de descarga fue de 6,8 mAh. La carga se realizó una vez más de la misma manera, después de lo cual la batería se descargó hasta 0 V con una corriente constante de 600 mA. La capacidad de descarga fue de 5,5 mAh.

Tal como queda claro a partir de los resultados mostrados en la figura 1, las baterías secundarias, no acuosas, correspondientes a la presente invención en las que se utilizó un material carbonoso para el electrodo negativo, tenían una tensión mayor y una capacidad mayor que los condensadores eléctricos convencionales de doble capa y sus características de salida eran asimismo superiores.

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria, no acuosa, de litio, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito no acuoso, en la que:

1) El electrodo positivo comprende un material carbonoso poroso cuya área superficial específica BET es como mínimo de 500 m^2/g, o una mezcla de un material carbonoso poroso cuya área superficial específica BET es como mínimo de 500 m^2/g y un material capaz de ocluir y liberar litio electroquímicamente; y

2) El electrodo negativo comprende un material carbonoso de partículas recubiertas con un área superficial específica BET de 20 a 1.000 m^2/g, en el que dicho material de partículas recubiertas, comprende un material carbonoso amorfo que forma una capa de cobertura en la superficie de las partículas de carbono activado que sirven de núcleo.

2. Batería secundaria, no acuosa, de litio, según la reivindicación 1, en la que el electrodo positivo comprende una mezcla de material carbonoso poroso cuya área superficial específica BET es como mínimo de 500 m^2/g, y un material capaz de ocluir y liberar litio electroquímicamente, los cuales están mezclados en una proporción de mezclado de 100/0 a 30/70 (proporción en peso).

3. Batería secundaria, no acuosa, de litio, según la reivindicación 1 ó 2, en la que el electrodo negativo tiene una eficiencia inicial en culombios, por lo menos, del 30% y una capacidad, por lo menos, de 300 mAh/g con una velocidad de descarga de 4.000 mA/g.

4. Batería secundaria, no acuosa, de litio, según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el electrodo positivo comprende una mezcla de material carbonoso poroso cuya área superficial específica BET es como mínimo de 500 m^2/g, y un material capaz de ocluir y liberar litio electroquímicamente, los cuales están mezclados en una proporción de mezclado de 100/0 a 30/70 (proporción en peso), y el electrodo negativo tiene una eficiencia inicial en culombios, por lo menos, del 30% y una capacidad, por lo menos, de 300 mAh/g con una velocidad de descarga de 4.000 mA/g.

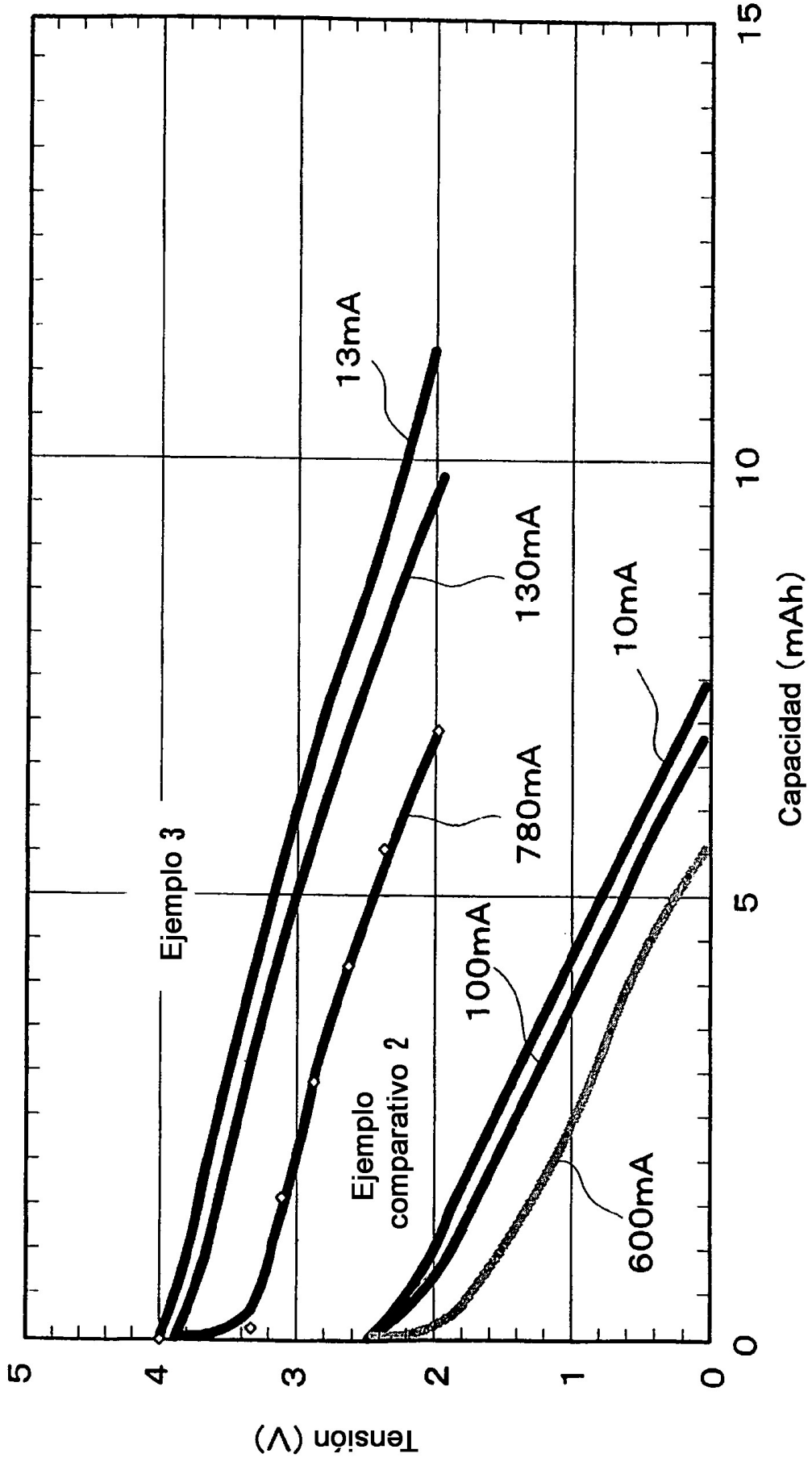
5. Batería secundaria, no acuosa, de litio, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el electrodo negativo es de un material amorfo.

6. Batería secundaria, no acuosa, de litio, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la cantidad de material carbonoso es del 10 al 80% con respecto al peso del carbono activado.

7. Batería secundaria, no acuosa, de litio, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el material carbonoso se obtiene sometiendo las partículas de carbono que forman el núcleo a un tratamiento térmico en una atmósfera inerte que contiene un hidrocarburo gaseoso capaz de formar una capa de cobertura mediante tratamiento térmico en fase vapor.

8. Batería secundaria, no acuosa, de litio, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el área superficial específica BET de las partículas de carbono activado es, por lo menos, de 100 m^2/g.

FIG. 1


Tensión (V)
5
4
3
2
1
0
Capacidad (mAh)
0
5
10
15
13mA
130mA
10mA
780mA
100mA
600mA
Ejemplo 3
Ejemplo comparativo 2