(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 756 276**

(51) Int. CI.:

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2015 PCT/JP2015/070565**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15182794**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2015 E 15800645 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3151319**

(54) Título: **Material de electrodo, método de fabricación de este, y batería de litio**

(30) Prioridad:

30.05.2014 JP 2014112600

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.04.2020

(73) Titular/es:

SEI CORPORATION (100.0%)
862-2, Hisaishimachi
Tsu-shi, Mie 514-1118, JP

(72) Inventor/es:

SAWAI, TAKEHIKO;
SAITO, SHINJI;
URAO, KAZUNORI;
NAKAGAWA, JUN y
HANAI, KAZUMA

(74) Agente/Representante:

RIZZO , Sergio

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

DESCRIPCIÓN

Material de electrodo, método de fabricación de este, y batería de litio

CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención hace referencia a un material de electrodo para una batería de litio y un método para fabricar el material de electrodo y la batería de litio.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

[0002] Una batería de litio, cuyos electrodos positivos y negativos se forman mediante el uso de un material de electrodo capaz de obstruir y liberar iones de litio, presenta grandes problemas que requieren que la batería de litio tenga una densidad de energía elevada y una salida elevada (carga y descarga de corriente grande), es capaz de mantener las características descritas anteriormente durante muchos años a pesar de las obstrucciones y liberaciones reiteradas de los iones de litio (vida útil prolongada) y presenta un nivel elevado de seguridad.

[0003] Para resolver estos problemas, se han propuesto varias soluciones: (1) mejora de materiales de electrodo positivos y negativos (documento de patente 1, 2), (2) mejora de la lámina metálica colectora de corriente (documento de patente 3) y (3) mejora del separador (documento de patente 4).

[0004] De manera convencional, el área de superficie específica de las partículas aumenta al permitir que las partículas de una sustancia activa de electrodo negativo tengan una capacidad elevada, lo que reduce su diámetro y modifica sus superficies. Además, las áreas de electrodos aumentan al diseñar los electrodos de forma apropiada. Estos intentos pretenden permitir que la batería de litio tenga una densidad de energía elevada y una salida elevada. Aunque haya progresado la mejora de las propiedades del material de electrodo, son insuficientes las contramedidas para hacer posible que la batería de litio presente un nivel elevado de seguridad y una vida útil prolongada. Se lleva a cabo investigación y desarrollo de forma activa para hacer posible que la batería de litio presente una densidad de energía elevada. Las investigaciones se llevan a cabo para hacer posible que un material de electrodo positivo que consiste en $Li(Ni/Mn/Co)O_2$ enriquecido con Ni se cargue a un voltaje alto y que los compuestos de azufre que tienen una densidad de capacidad en teoría elevada sean usados para un electrodo positivo. También se llevan a cabo investigaciones también en cuanto al uso de un electrodo negativo a base de aleaciones que tiene una propiedad semiconductora y óxidos de este. Además, se propone una batería de litio de metal y aire como materiales nuevos para la batería de litio.

[0005] La batería cuyo electrodo positivo está compuesto de una mezcla de $Li(Ni/Mn/Co)O_2$ y $LiFePO_4$ se pone a disposición del público (documento que no es patente 1) como un material nuevo para el electrodo positivo.

[0006] Se describe un método de modificación de superficie que somete el negro de carbón a tratamiento de oxidación a una temperatura de 0 a 50 °C en una atmósfera de gas en la que la presión parcial de flúor es 266,6 a 3999 Pa y la presión parcial de oxígeno mayor o igual a 6665 Pa (documento de patente 5).

DOCUMENTO DE LA TÉCNICA PREVIA

DOCUMENTO DE PATENTE

[0007]

Documento de patente 1: Patente n.° 3867030

Documento de patente 2: Patente n.° 5118877

Documento de patente 3: WO2011/049153

Documento de patente 4: WO2013/128652

Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública con n.° de publicación 9-40881

[0008] El documento EP-A-2202829 describe una batería de electrolito no acuoso que incluye un electrodo negativo que incluye litio de metal o una aleación de litio como un material activo de electrodo negativo, un electrodo positivo que incluye un grafito fluorado como un material activo de electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito no acuoso. La relación de concentración [F]/[C] de los átomos de flúor con respecto a los átomos de carbono en la superficie de grafito fluorado es 1,0 o más y menos de 1,8.

[0009] El documento US-A-2007281213 describe una celda electroquímica que incluye un ánodo, un cátodo y un electrolito asociado de manera operativa al ánodo y el cátodo. El cátodo comprende una mezcla de un primer material de carbono fluorado electroquímicamente activo y uno o más materiales de carbono fluorados electroquímicamente activos adicionales. Los materiales de carbono fluorado proveen una característica de voltaje de celda electroquímica que se puede usar para predecir la capacidad energética restante a medida que se descarga la celda electroquímica durante el servicio.

DOCUMENTO QUE NO ES PATENTE

[0010] Documento que no es patente: (Empresa) División de baterías de la Comisión de la Sociedad Electroquímica, Resúmenes del 53° Simposio sobre baterías en Japón.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

PROBLEMA QUE DEBE RESOLVER LA INVENCIÓN

[0011] Aunque las mejoras descritas anteriormente permiten que la batería de litio tenga una densidad de energía elevada al principio de su uso, es difícil que la batería de litio mantenga sus propiedades tras el uso repetido durante muchos años.

[0012] En el caso de una batería cuyo electrodo positivo contiene una mezcla de materiales activos de electrodo positivo, se puede prevenir una reducción de su capacidad y salida al inicio debido a que aparecen las propiedades de los electrodos positivos respectivos. Sin embargo, la batería tiene el problema de que, a medida que suceden los ciclos de carga y descarga, los materiales activos sometidos fácilmente a reacciones se ven afectados de forma adversa por los defectos causados por la mezcla no uniforme de materias primas y la diferencia en las resistencias de los materiales activos. En consecuencia, se deterioran las propiedades de la batería.

[0013] La presente invención se ha realizado para resolver los problemas descritos anteriormente. Un objeto de la presente invención es proveer un material de electrodo para una batería de litio que sea capaz de obtener una densidad de energía elevada y una salida elevada y de que sus propiedades continúen durante muchos años, un método para producir el material de electrodo y la batería de litio.

MEDIOS PARA SOLUCIONAR EL PROBLEMA

[0014] La invención provee un material de electrodo, un método y una batería secundaria de litio, tal como se reivindica en las reivindicaciones 1, 13 y 16 respectivamente.

EFECTO DE LA INVENCIÓN

[0015] El material de electrodo de la presente invención permite que una resistencia de CC de una batería sea baja en los momentos de descarga y carga. Por lo tanto, el material de electrodo permite que la batería mantenga una densidad de energía elevada luego de terminar un tiempo de ciclo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0016]

La Figura 1 muestra un tratamiento hidrofílico.

La Figura 2 muestra el proceso de tratamiento de la superficie de un material activo de electrodo positivo.

La Figura 3 muestra un método para formar el material de electrodo positivo como un complejo al combinar las materias primas entre sí.

La Figura 4 muestra otro método para formar el material de electrodo positivo como un complejo al combinar las materias primas entre sí.

MODO PARA PONER EN PRÁCTICA LA INVENCIÓN

[0017] Los inventores de la presente describen la técnica de formación de un complejo al combinar varios materiales conductores con fosfato de hierro y litio que se ha de usar como un material activo de electrodo para un electrodo positivo al poner en práctica un método de calcinación (documento de patente 2). Un óxido de metal de litio de tipo multicapa y un óxido de metal de litio de tipo espinela se descomponen a una temperatura de alrededor de 500 °C y liberan oxígeno. Además, cuando una temperatura de calcinación aumenta hasta cerca de 700 °C, en la que los átomos de carbono del material conductor se escinden al combinar el material conductor con el óxido de metal de litio de tipo multicapa o el óxido de metal de litio de tipo espinela mediante la calcinación de la mezcla de estos, el carbono y el oxígeno se combinan entre sí para formar el dióxido de carbono. Por lo tanto, es muy difícil formar un complejo mediante la calcinación de la mezcla del material de electrodo positivo que contiene el óxido de litio y el material conductor a base de carbono. Sin embargo, al calcinar la mezcla del material conductor a base de carbono sometida al tratamiento hidrofílico previamente y el material activo de electrodo en una condición específica en presencia de fluororresina, los inventores de la presente podrían formar el complejo al combinar las dos materias primas descritas anteriormente entre sí. La presente invención se basa en este hallazgo.

[0018] El material conductor a base de carbono que se puede usar en la presente invención es preferentemente al menos uno seleccionado de entre el polvo de carbono conductor y la fibra de carbono conductora. El polvo de carbono conductor es preferentemente al menos uno seleccionado de entre negro de acetileno, negro de Ketchen y polvo que contiene cristal de grafito.

[0019] La fibra de carbono a ser usada en la presente invención es fibra de carbono conductor. Es preferible que el polvo de carbono conductor contenga al menos un tipo seleccionado de entre fibra de carbono, fibra de grafito, fibra de carbono cultivada al vapor, nanofibra de carbono y nanotubo de carbono. El diámetro de la fibra de carbono es favorablemente de 5 nm a 200 nm y más favorablemente, de 10 nm a 100 nm. La extensión de la fibra de carbono es favorablemente de 100 nm a 50 μm y más favorablemente, de 1 μm a 30 μm.

[0020] El polvo de carbono conductor y la fibra de carbono conductora se pueden usar combinados. Cuando el polvo de carbono conductor y la fibra de carbono conductora se usan combinados, es preferible fijar la relación de mezcla de [polvo de carbono conductor/fibra de carbono conductora = (2～8)/(1～3)] en relación de masas.

[0021] Es posible mezclar 1 a 12 % en masa y, preferentemente, 4 a 8 % en masa del material conductor a base de carbono con la totalidad de un material de electrodo.

[0022] El material conductor a base de carbono se somete a tratamiento hidrofílico antes de que el material conductor a base de carbono se combine con el material activo de electrodo. El material conductor a base de carbono es esencialmente hidrofóbico y, por lo tanto, no se dispersa en agua. Aunque el material conductor a base de carbono se mezcla de forma mecánica con agua, la mezcla se separa en una capa de material conductor a base de carbono y una capa de agua en pocos minutos. Al someter el material conductor a base de carbono al tratamiento hidrofílico, la mezcla no se separa en la capa de material conductor a base de carbono y la capa de agua, sino que el material conductor a base de carbono se dispersa en el agua. Es decir, el tratamiento hidrofílico mejora la capacidad de dispersión del material conductor a base de carbono hidrofóbico en el agua. Es posible que al poner en práctica el tratamiento hidrofílico, los grupos hidrofílicos, tales como un grupo -COOH, un grupo >Co y un grupo OH, se formen en la superficie del material conductor a base de carbono.

[0023] La Figura 1 muestra el tratamiento hidrofílico. La Figura 1(a) muestra un ejemplo del polvo de carbono conductor. La Figura 1(b) muestra un ejemplo de la fibra de carbono conductora.

[0024] En el tratamiento hidrofílico, un polvo de carbono conductor 1 o una fibra de carbono conductora 3, los cuales son materiales conductores a base de carbono, se ponen en contacto con un gas que contiene gas de flúor, preferentemente un gas que contiene el gas de flúor y gas de oxígeno para formar un polvo de carbono conductor 2 o una fibra de carbono conductora 4 que presenten los grupos hidrofílicos, tales como el grupo -COOH, el grupo >Co y el grupo OH formados en la superficie de estos.

[0025] Es preferible llevar a cabo el tratamiento hidrofílico mediante el uso del gas que contiene el gas de flúor en una condición en la que los átomos de flúor no permanecen sustancialmente en la superficie del material conductor a base de carbono. Los grupos hidrofílicos se forman mediante el ajuste de la proporción de mezcla entre el gas de flúor y el gas de oxígeno y las condiciones de tratamiento. Por ejemplo, es preferible llevar a cabo el tratamiento hidrofílico a una temperatura normal menor o igual a 50 °C y a una presión normal. En un caso donde el gas de flúor y el gas de oxígeno se encuentran presentes juntos, es preferible fijar el límite superior de la relación de volumen de gas de flúor, a saber, (volumen de gas de flúor)/(volumen de gas de flúor + volumen de gas de oxígeno) a 0,01. En un caso donde una gran cantidad de los átomos de flúor se encuentra presente en la superficie del material conductor a base de carbono, el material conductor a base de carbono ya no es más hidrofílico, sino que se vuelve repelente de agua.

[0026] Los ejemplos de materiales activos de electrodo positivo que se pueden usar en la presente invención incluyen óxidos de metal que contienen litio de tipo multicapa (cobalto, níquel o manganeso multicapa) con una estructura de espinela, en los que el manganeso ha sido reemplazado con níquel o una parte del cual ha sido reemplazada con níquel, y soluciones sólidas de los óxidos de metal que contienen litio; compuestos de fosfato de metal que contienen litio con una estructura de olivino, óxidos fosforosos de cobalto o manganeso que contienen litio con la estructura de olivino; óxidos de silicio de metal que contienen litio y fluoruros de los óxidos de silicio de metal que contienen litio; y compuestos que contienen litio, tal como azufre.

[0027] Son preferibles los óxidos de metal que contienen litio multicapa α como los óxidos de metal que contienen litio de tipo multicapa. Se ejemplifica $Li(Ni_\alpha/Mn_\beta/Co_\gamma)O_2(\alpha+\beta+\gamma=1)$.

[0028] Se ejemplifica $LiNi_\delta Mn_\varepsilon O_4(\delta+\varepsilon=2)$ de tipo espinela como los óxidos de metal que contienen litio con la estructura de tipo espinela.

[0029] Se ejemplifican $Li(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)\ PO_4\ (\zeta+\eta+\theta=1)$ y $Li_2(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)\ PO_4F\ (\zeta+\eta+\theta=1)$ de tipo olivino como los compuestos de fosfato de metal que contienen litio con la estructura de tipo olivino.

[0030] Se ejemplifica $Li(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)\ SiO_4\ (\zeta+\eta+\theta=1)$ como los óxidos de silicio de metal que contiene litio.

[0031] Se ejemplifica $Li_2FePO_4{\cdot}F$ como los fluoruros de los óxidos de silicio de metal que contienen litio. Se ejemplifican $LiTi_2(PO_4)_3$ y $LiFeO_2$ como los compuestos que contienen litio.

[0032] El material activo de electrodo positivo que se puede usar en la presente invención es preferentemente una mezcla de un primer compuesto de litio que es al menos un compuesto de litio seleccionado de entre el $Li(Ni_\alpha/Mn_\beta/Co_\gamma)O_2(\alpha+\beta+\gamma=1)$ multicapa α y el $LiNi_\delta Mn_\varepsilon O_4(\delta+\varepsilon=2)$ de tipo espinela y un segundo compuesto de litio que es al menos un compuesto de litio seleccionado de entre el $Li(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)PO_4(\zeta+\eta+\theta=1)$ de tipo olivino, el

$Li_2(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)PO_4F$ ($\zeta+\eta+\theta=1$) de tipo olivino y el $Li(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)SiO_4$($\zeta+\eta+\theta=1$) de tipo olivino. La razón por la que se seleccionan los materiales activos de electrodos positivos descritos anteriormente se debe a que es fácil someter estos materiales activos de electrodo positivo a tratamiento de superficie y combinar estos materiales activos de electrodo positivo con el material conductor a base de carbono al calcinar una mezcla de cualquiera de estos materiales activos de electrodo positivo y el material conductor a base de carbono en presencia de la fluororresina y el óxido de metal a una temperatura mayor o igual a una temperatura en la que se funde la fluororresina y comienza la descomposición térmica y a una temperatura menor o igual a una temperatura en la que el material activo de electrodo positivo no se descompone térmicamente.

[0033] La Figura 2 muestra el proceso de tratamiento de la superficie del material activo de electrodo positivo.

[0034] Al calcinar un material activo de electrodo positivo 5 en presencia de la fluororresina y el óxido de metal a la temperatura mayor o igual a la temperatura en que se funde la fluororresina y comienza la descomposición térmica y a la temperatura menor o igual a la temperatura en que el material activo de electrodo 5 no se descompone térmicamente, por ejemplo, a 350 hasta 380 °C, la fluororresina y el óxido de metal reaccionan entre sí en la superficie del material activo de electrodo 5 para formar una capa de superficie 6 que consiste en fluoruros de metal y fluorocarbonos ($(CF_x)_n$). Debido a la presencia de los fluorocarbonos, se obtiene un material activo de electrodo 7 cuya superficie es conductora. Debido a que la capa de superficie 6 se encuentra presente en un sitio de estructura cristalina reticulada, es posible reducir la resistencia de un material a base de manganeso contenido en el material activo de electrodo no tratado 5. La capa de superficie 6 se precipita como una capa fluorada de aluminio, una capa fluorada de litio o una capa de fluorocarbono de modo que la capa de superficie 6 reviste la superficie del material activo de electrodo 5.

[0035] Se ejemplifican los elementos del tercer al sexto grupo de la tabla periódica y óxidos e hidróxidos de estos elementos como óxidos de metal o compuestos generados a partir de óxidos de metal a ser utilizados en combinación con la fluororresina. Los ejemplos de metales preferibles incluyen aluminio, molibdeno, titanio y circonio. El aluminio es más favorable que los demás metales. Un óxido de metal preferible es óxido de aluminio que se muestra como Al_2O_3.

[0036] La fluororresina que se puede usar en la presente invención comienza la descomposición térmica a la temperatura menor o igual a la temperatura en que el material activo de electrodo positivo no se descompone térmicamente. La temperatura en que el material activo de electrodo positivo se descompone térmicamente es de 350 a 380 °C. Por lo tanto, la fluororresina que se puede usar en la presente invención se funde y comienza la descomposición térmica a una temperatura menor o igual al intervalo de temperatura descrito anteriormente. El punto de fusión de la fluororresina es una temperatura en la que se muestra un pico endotérmico máximo en una curva de análisis térmico diferencial (velocidad de aumento de temperatura: 5 °C/minuto). La temperatura inicial de la descomposición térmica es una temperatura en la que una curva de reducción de masa (velocidad de aumento de temperatura: 5 °C/minuto en aire) de 5 % se muestra en un equilibrio térmico.

[0037] A modo de ejemplos concretos de las fluororresinas que inician la descomposición térmica en el intervalo de 350 a 380 °C, se enumeran la resina de fluoruro de polivinilideno (PVDF) (punto de fusión: 172 a 177 °C, temperatura de inicio de descomposición térmica: 350 °C), la resina de copolímero de etileno y tetrafluoroetileno (ETFE, punto de fusión: 270 °C, temperatura de inicio de descomposición térmica: 350 a 360 °C) y fluoruro de polivinilo (PVF, punto de fusión: 200 °C, temperatura de inicio de descomposición térmica: 350 °C). Es posible usar resina de copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (FEP, punto de fusión: 255 a 265 °C, temperatura de inicio de descomposición térmica: 400 °C) y un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoroalquil vinil éter (PFA, punto de fusión: 300 a 310 °C, temperatura de inicio de descomposición térmica: 350 a 380 °C) en combinación con las fluororresinas que comienzan la descomposición térmica en el intervalo de 350 a 380 °C.

[0038] De estas fluororresinas, es preferible la resina de fluoruro de polivinilideno porque se funde y se descompone en un intervalo de temperatura amplio y reacciona fácilmente con óxido de aluminio.

[0039] Las figuras 3 y 4 muestran el método para formar el material de electrodo positivo como un complejo al combinar las materias primas entre sí.

[0040] La Figura 3 muestra un ejemplo del método para formar el material de electrodo positivo como el complejo al calcinar una mezcla de materiales conductores a base de carbono 2 y 4 sometidos a tratamiento hidrofílico y un material activo de electrodo 7 que consiste en un material activo de electrodo no tratado 5 con una capa de superficie 6 formada en la superficie de este en presencia de la fluororresina a la temperatura mayor o igual a la temperatura en que se funde la fluororresina y comienza la descomposición térmica y a la temperatura menor o igual a la temperatura en que el material activo de electrodo positivo 5 no se descompone térmicamente. Las fluororresinas descritas anteriormente se pueden usar como la fluororresina. Al calcinar la mezcla a una temperatura menor o igual a una temperatura en la que el material activo de electrodo no tratado 5 comienza la descomposición térmica, una parte de los átomos de flúor contenidos en la estructura molecular del fluoruro de polivinilideno reacciona con los átomos de aluminio de las moléculas de óxido de aluminio para formar fluoruro de aluminio. Otra parte de los átomos de fluoruro forma una capa de fluorocarbono 6a que imparte conductividad a la capa de superficie 6. En este sentido, el material activo de electrodo 7 y los materiales conductores a base de carbono 2 y 4 se combinan entre sí para formar el complejo.

[0041] La Figura 4 muestra un ejemplo en que el material activo de electrodo no tratado 5 se trata en la superficie y se combina con el material conductor a base de carbono de forma simultánea. Más específicamente, el material de electrodo positivo está formado como el complejo al calcinar una mezcla de los materiales conductores a base de carbono 2 y 4 sometidos al tratamiento hidrofílico y el material activo de electrodo no tratado 5 en presencia de la fluororresina y el óxido de metal o un compuesto generado a partir del óxido de metal a la temperatura mayor o igual a la temperatura en que se funde la fluororresina y comienza la descomposición térmica y a la temperatura menor o igual a la temperatura en que el material activo de electrodo positivo 5 no se descompone térmicamente. Las fluororresinas descritas anteriormente se pueden usar como la fluororresina.

[0042] Es posible adoptar un método, como el método para formar el material de electrodo positivo como el complejo al combinar las materias primas descritas anteriormente, para mezclar las materias primas que incluyen el material conductor a base de carbono sometido al tratamiento hidrofílico y el material activo de electrodo entre sí en un solvente acuoso de fluororresina o una emulsión de solvente orgánico y, de ahí en más, calcinar la mezcla de las materias primas descritas anteriormente luego de secar la mezcla o un proceso de mezcla en seco de materias primas entre sí en la forma de polvo y calcinar la mezcla de modo de formar el complejo. El proceso en seco permite que el material activo de electrodo no tratado 5 se trate en la superficie y se combine con materiales conductores a base de carbono de forma simultánea.

[0043] Los materiales activos de electrodo negativo que se pueden usar en la presente invención incluyen grafito, grafito con una capa de material de carbono amorfo o una capa de material de carbono, con una estructura de grafeno, la que se encuentra presente en la superficie de estos, grafito al que se ha agregado SiO_x o SnO_x, y compuestos de titanato de litio, tal como $Li_4Ti_5O_{12}$. La capa de material de carbono con la estructura de grafeno significa una capa de una estructura anular de seis miembros simple de átomos de carbono conectados sp^2. La capa de material de carbono amorfo significa una estructura anular de seis miembros construida tridimensionalmente.

[0044] Al calcinar la mezcla de cualquiera del material activo de electrodo negativo descrito anteriormente y el material conductor a base de carbono sometido al tratamiento hidrofílico en presencia de la fluororresina, se obtiene un material activo de electrodo negativo como un complejo de las materias primas. Al igual que la fluororresina y el material conductor a base de carbono sometidos al tratamiento hidrofílico, es posible usar las materias primas usadas para formar el material activo de electrodo positivo como el complejo al combinar las materias primas entre sí. La temperatura de calcinación se fija mayor o igual a 600 °C, favorablemente, mayor o igual a 1000 °C y, más favorablemente, mayor o igual a 1100 hasta 1300 °C. A diferencia de los átomos de carbono amorfos, en el caso de los átomos de carbono presentes en un plano de grafito altamente cristalino, es necesario fijar la temperatura de calcinación mayor o igual a 1000 °C para permitir que los enlaces de los átomos de carbono se escindan y se formen enlaces químicos.

[0045] Como en el caso de la formación del electrodo positivo como el complejo, como método de formar el material de electrodo negativo como el complejo al combinar las materias primas descritas anteriormente, es posible adoptar el método para mezclar materias primas que incluye el material conductor a base de carbono sometido al tratamiento hidrofílico y el material activo de electrodo entre sí en el solvente en agua de flúor o la emulsión de solvente orgánico y, de ahí en más, calcinar la mezcla de las materias primas luego de secar la mezcla o del proceso de mezcla en seco de materias primas entre sí en la forma de polvo y calcinar la mezcla de modo de formar el complejo.

[0046] A continuación, se describe el método para producir el material de electrodo de la presente invención.

[0047] El método para producir el material de electrodo tiene (1) una etapa de someter el material conductor a base de carbono a tratamiento hidrofílico con el material conductor a base de carbono en contacto con un gas que contiene gas de flúor, (2) una etapa de mezclar el material activo de electrodo no tratado, el material conductor a base de carbono sometido al tratamiento hidrofílico y la fluororresina entre sí, y (3) una etapa de calcinar la mezcla de las materias primas descritas anteriormente.

(1) La etapa de someter el material conductor a base de carbono al tratamiento hidrofílico con el material conductor a base de carbono en contacto con el gas que contiene el gas de flúor.

[0048] Es posible hidrofilizar el material conductor a base de carbono al suministrar el material conductor a base de carbono a un recipiente de reacción, de forma que reemplace la atmósfera en el interior del recipiente de reacción con el gas que contiene el gas de flúor y deje el contenido del recipiente de reacción a una temperatura ambiente durante algunos minutos. Es posible determinar si el material conductor a base de carbono ha sido hidrofilizado con la medición de un ángulo de contacto. Como un método simple para determinar si el material conductor a base de carbono ha sido hidrofilizado, luego de mezclar el material conductor a base de carbono con agua pura, la mezcla se deja en reposo. Es posible confirmar que el material conductor a base de carbono ha sido hidrofilizado cuando la mezcla no se separa en la capa del material conductor a base de carbono y la capa de agua, sino que el material conductor a base de carbono se ha dispersado en el agua.

(2) La etapa de mezclar el material activo de electrodo, el material conductor a base de carbono sometido al tratamiento hidrofílico y la fluororresina entre sí.

[0049] El material activo de electrodo incluye el material activo de electrodo no tratado y el material activo de electrodo que resulta del tratamiento de superficie del material activo de electrodo no tratado que se pone en práctica mediante el uso del método descrito anteriormente. Una etapa de calcinar el material activo de electrodo no tratado que se lleva a cabo en una siguiente etapa y una etapa de calcinar el material activo de electrodo tratado en la superficie que se lleva a cabo en una siguiente etapa son diferentes entre sí.

[0050] Es posible adoptar tanto un método de mezcla húmedo de dispersar estos materiales en el solvente acuoso, mezclar estos materiales entre sí y, luego de esto, secar la mezcla como un método de mezcla en seco mediante el uso de un aparato de mezcla, tal como un horno giratorio, un molino de bolas, una amasadora y similares como método para mezclar el material activo de electrodo, el material conductor a base de carbono y similares entre sí.

(3) El proceso de calcinar la mezcla.

[0051] En el proceso de calcinación, la mezcla se procesa en un complejo. Al calcinar la mezcla, la fluororresina mezclada con el material activo de electrodo y el material conductor a base de carbono se convierte en fluorocarbonos conductores, los cuales son generados en la superficie del material activo de electrodo con los fluorocarbonos en contacto cercano con el material conductor a base de carbono sometido al tratamiento hidrofílico. De esta manera, la mezcla se procesa en el complejo.

[0052] En el caso del material de electrodo a ser usado para el electrodo positivo, el material activo de electrodo que tiene el fluoruro de metal y el fluorocarbono formados en su superficie se calcina en presencia de la fluororresina. Por otro lado, el material activo de electrodo no tratado se calcina en presencia de la fluororresina y el óxido de metal. La temperatura de calcinación se fija a la temperatura mayor o igual a la temperatura en que se funde la fluororresina y comienza la descomposición térmica y a la temperatura menor o igual a la temperatura en que el material activo de electrodo no se descompone térmicamente.

[0053] En el caso del material de electrodo para usar para el electrodo negativo, como se describió anteriormente, se fija la temperatura de calcinación mayor o igual a 600 °C, favorablemente, mayor o igual a 1000 °C y más favorablemente mayor o igual a 1100 a 1300 °C.

[0054] Según sea necesario, una etapa de pulverización del material de electrodo obtenido mediante la calcinación de la mezcla de las materias primas sigue a la etapa de calcinación. El material de electrodo se pulveriza en consideración del diámetro de las partículas, lo cual hace que sea posible empaquetarlo, y la propiedad del material activo del electrodo que compone la batería. Por ejemplo, si se debiera usar polvo de fosfato de hierro y litio como el material activo de electrodo para el electrodo positivo, se admite que, cuando el diámetro del polvo es menor de 50 nm, se genere una fase amorfa en el cristal de tipo olivino, lo cual reduce en muy gran medida la capacidad de la batería de litio. Por consiguiente, es favorable pulverizar el polvo de fosfato de hierro y litio para usar para el electrodo positivo hasta lograr un diámetro mayor o igual a 50 nm. Es más favorable pulverizar el polvo hasta lograr un diámetro mayor o igual a 70 nm y menor de 100 nm. En el caso de un compuesto de litio de tipo multicapa, es preferible pulverizar su polvo hasta lograr un diámetro de 3 a 15 µm.

[0055] En el caso del material de electrodo negativo, se admite que, al igual que con el material de electrodo positivo, las partículas miniaturizadas del material de electrodo negativo provocan una reducción de la capacidad de una batería de litio. El diámetro mínimo de las partículas del material de electrodo negativo que se encuentra comercialmente disponible o cuya producción en masa se investiga suele ser de alrededor de 4 µm. Por lo tanto, es favorable pulverizar el material de electrodo negativo hasta obtener un diámetro mayor o igual a 4 µm y más favorablemente, pulverizarlo hasta obtener un diámetro mayor o igual a 7 µm y menor de 20 µm.

[0056] Los materiales de electrodo anteriormente descritos se mezclan con un aglutinante y el material conductor anteriormente descrito para usar un solvente de dispersión para formar una pasta. Luego, la pasta se aplica en la superficie de una lámina metálica colectora de corriente y se seca para formar una capa de agente con mezcla de agente activo. De esta forma, se obtienen los electrodos. Una solución electrolítica orgánica permea en un grupo de electrodos enrollados o laminados uno sobre otro entre un electrodo positivo y un electrodo negativo mediante un separador o el grupo de electrodos se sumerge en la solución electrolítica orgánica. De esta forma, se obtiene una batería de litio que obstruye y libera iones de litio de forma repetida.

[0057] Es posible usar láminas de metales como aluminio, cobre, níquel, hierro, acero inoxidable y titanio como láminas metálicas colectoras de corriente. La lámina metálica colectora de corriente se puede someter a punción o perforación para producir un agujero con una parte proyectada. Es preferible formar una capa de cubierta que consiste en carbono conductivo en la superficie de la lámina metálica.

[0058] Es posible usar la lámina metálica colectora de corriente sometida a perforación, la cual tiene configuraciones piramidales, cilíndricas, cónicas y combinaciones de estas combinaciones en la configuración de sección del orificio, y que tiene la parte proyectada, la cual se formó a través de la lámina metálica colectora de corriente. La configuración cónica es más favorable que otras configuraciones debido a la vida corta de una velocidad de procesamiento y un calibre de procesamiento y elimina la generación de una parte delantera del orificio con la parte proyectada de la lámina colectora de corriente. Es preferible formar el orificio con la parte proyectada al atravesar la lámina metálica colectora de corriente, debido a que el orificio que tiene la parte

proyectada mejora un efecto colector de corriente. El orificio con la parte proyectada formada al atravesar la lámina metálica colectora de corriente es superior con respecto a un orificio que atraviesa la lámina metálica colectora de corriente por punción o una irregularidad formada mediante estampado en relieve en la carga y descarga de una corriente grande en el caso de una batería secundaria de litio y en durabilidad con respecto a un cortocircuito interno en un momento del ciclo.

[0059] Es posible usar materiales física y químicamente estables en la atmósfera dentro de una batería como el aglutinante. Por lo tanto, es posible usar una resina que contiene flúor, tal como politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno y caucho fluorado, y una resina termoplástica, tal como polipropileno, polietileno y similares. También es posible usar materiales de resina acrílica y materiales con butadieno y estireno.

[0060] El separador cumple con la función de aislar eléctricamente un electrodo positivo y un electrodo negativo entre sí y de mantener una solución electrolítica. En cuanto a materiales para el separador, un ejemplo posible son una película y una fibra de la misma resina sintética y fibra inorgánica. Ejemplos concretos de esto son una película de polietileno, una película de polipropileno, telas tejidas y no tejidas de dichas resinas, fibra de vidrio y fibra de celulosa.

[0061] Es preferible usar una solución electrolítica no acuosa que contiene una sal de litio o un polímero que conduce iones como una solución electrolítica en la cual se sumerge el grupo de electrodos.

[0062] Los solventes no acuosos en la solución electrolítica que contiene la sal de litio incluyen carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de metiletilo (MEC).

[0063] Como sales de litio que se pueden disolver en los solventes no acuosos se mencionan hexafluorofosfato de litio ($LiPF_6$), tetrafluoroborato de litio ($LiBF_4$), trifluorometanosulfonato de litio ($LiSO_3CF_4$) y bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiSFI).

[0064] La batería de litio de la presente invención se puede aplicar a una batería de litio para colocar en un automóvil, un capacitor de iones de litio, elementos de generación de energía no acuosos y similares.

[0065] La batería de litio para colocar en automóviles se puede producir en varias configuraciones, tales como una configuración cilíndrica, una configuración cuadrada, un tipo de lámina y similares. Además, la batería de litio para colocar en automóviles se puede aplicar a usos diferentes, tales como especificaciones de automóviles, un arrancador, ISS, HEV, PHEV, EV y similares.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

[0066] Se preparó un compuesto de $Li(Ni_{1/3}/Mn_{1/3}/Co_{1/3})O_2$ como un material activo de electrodo positivo para una batería de litio. El diámetro de partícula promedio del compuesto fue de 5 a 8 pm. Luego, se prepararon nanotubos de carbono y negro de carbón con un diámetro de 15 nm y una longitud de 2 µm como material conductor. Se suministraron 60 partes por masa del negro de carbón y 40 partes por masa de los nanotubos de carbono a un recipiente de reacción de acero inoxidable. Entonces, se evacuó el interior del recipiente de reacción. Se introdujo una mezcla de gas de 99.95 por ciento en volumen de mezcla de gas oxígeno con 0.05 por ciento en volumen de gas de flúor en el recipiente de reacción al vacío. Luego de dejar el gas mixto durante unos minutos, se evacuó el interior del recipiente de reacción. Se hizo pasar el gas evacuado a través de un tubo de reacción de óxido de aluminio para evitar la descarga del gas de fluoruro de hidrógeno en la atmósfera. Después de la introducción de gas de argón en el recipiente de reacción, este se abrió para extraer el polvo. Se dispersó en agua el polvo del material conductor para comprobar si el polvo del material conductor se hidrofilizó. Como consecuencia, se confirmó que el polvo del material conductor no se separó del agua ni se precipitó. Es posible llevar a cabo el tratamiento hidrofílico para cada material conductor.

[0067] Luego, se combinaron el material activo de electrodo positivo y el material conductor a base de carbono hidrofilizado entre sí para formar un complejo. Se mezclaron 95 partes por masa del polvo del material activo de electrodo positivo, 5 partes por masa del material conductor hidrofilizado, una parte en masa de polvo de Al_2O_3 y 3 partes por masa de polvo de fluoruro de polivinilideno entre sí mediante el método de horno giratorio. Luego, el polvo mixto se calcinó a 370 °C para formar un complejo. El complejo se pulverizó para obtener un material de electrodo positivo revestido con AlF_3 con un diámetro promedio de 10 µm y fluorocarbono, lo que da conductividad al material activo de electrodo positivo.

[0068] Se agregaron 6 partes por masa del fluoruro de polivinilideno como aglutinante al material de electrodo positivo obtenido mediante el método anteriormente descrito. Se agregó N-metilpirrolidona a la mezcla como un solvente de dispersión. Se amasó la mezcla para preparar un agente mixto de electrodo positivo (suspensión de electrodo positivo). La suspensión se aplicó a una lámina de aluminio con un espesor de 15 µm para producir un electrodo positivo con un espesor de 160 µm que incluye el espesor de la lámina de aluminio.

[0069] Se mezclaron 99 partes por masa de grafito natural recubierto con un material de carbono amorfo, 99 partes por masa de grafito artificial recubierto con material de carbono amorfo y una parte por masa de

nanotubos de carbono para producir un electrodo negativo que se oponga al electrodo positivo. Luego, la mezcla se calcinó a 700 °C mediante el uso de polvo de fluoruro de polivinilideno para formar un complejo. Después, se mezclaron 98 partes por masa del material de electrodo negativo complejo con 2 partes por masa (relación de masa de contenido sólido en solución) de un material de butadieno y estireno (SBR) disuelto como un aglutinante en una solución acuosa de carboximetilcelulosa (CMC) para preparar una suspensión. La suspensión se aplicó a una lámina de cobre con un espesor de 10 µm para producir un electrodo negativo con un espesor de 100 µm que incluye el espesor de la lámina de cobre.

[0070] Se cortaron los electrodos positivo y negativo de acuerdo con dimensiones predeterminadas, respectivamente. Se laminaron 5 hojas del electrodo positivo y 6 hojas del electrodo negativo unas sobre otras mediante la interposición de un separador que consiste en una tela no tejida entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para formar un grupo de electrodos.

[0071] Una vez que se soldaron los terminales al grupo de electrodos, se envolvió el grupo de electrodos con una película laminada para formar una batería de tipo laminada. Se preparó una solución electrolítica mediante la disolución de 1 mol/l de hexafluorofosfato de litio ($LiPF_6$) y una parte por masa de carbonato de vinileno en una solución que consiste en una mezcla de carbono de etileno (EC), carbonato de metiletilo (MEC) y carbonato de dimetilo (DMC). Se usó una tela no tejida de fibras de celulosa y con un espesor de 20 µm como separador interpuesto entre los electrodos positivo y negativo. Después de inyectar la solución electrolítica en una batería, se soldó la película laminada al separador para sellar la batería. Se cargó inicialmente una batería de litio producida con una capacidad de 3.7 V-700 mAh.

EJEMPLO 2

[0072] Se mezclaron 95 partes por masa de polvo de material activo de electrodo positivo no tratado, una parte por masa del polvo de Al_2O_3 y 3 partes por masa del polvo de fluoruro de polivinilideno sólidos entre sí mediante el método de horno giratorio. Luego, el polvo mixto se calcinó a 370 °C y se pulverizó para obtener un material de electrodo positivo revestido con AlF_3 con un diámetro promedio de 10 µm y fluorocarbono, lo que da conductividad al material activo de electrodo positivo.

[0073] Se combinaron el material de electrodo positivo obtenido y el material conductor a base de carbono hidrofilizado entre sí para formar un complejo. Se mezclaron 95 partes por masa de polvo de material activo de electrodo positivo no tratado, 5 partes por masa del material conductor hidrofilizado y 3 partes por masa del polvo de fluoruro de polivinilideno sólidos entre sí mediante el método de horno giratorio. Luego, el polvo mixto se calcinó a 370 °C para formar un complejo y se pulverizó para obtener un material de electrodo positivo revestido con AlF_3 con un diámetro promedio de 10 µm y fluorocarbono, lo que da conductividad al material activo de electrodo positivo. Se obtuvo un electrodo positivo mediante el uso del material de electrodo positivo obtenido al poner en práctica el mismo método que en el ejemplo 1. Entonces, se combinaron el electrodo positivo obtenido y el electrodo negativo usados en el ejemplo 1 para producir una batería de litio de 3.7 V-700 mAh mediante el mismo método que en el ejemplo 1.

EJEMPLO 3

[0074] Se dispersaron 95 partes por masa del polvo de material activo de electrodo positivo usado en el ejemplo 2 y 5 partes por masa del material conductor hidrofilizado usado en el ejemplo 2 en una solución de emulsión de agua que contiene el polvo de fluoruro de polivinilideno (que contiene 3 partes por masa de fluoruro de polivinilideno). Después de recoger el polvo mixto y secarlo a 100 °C, se calcinó el polvo mixto a 370 °C para formar un complejo. El complejo se pulverizó para obtener un material de electrodo positivo revestido con El AlF_3 con un diámetro promedio de 10 µm y El fluorocarbono, lo que da conductividad al material activo de electrodo positivo.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

[0075] Excepto por el uso de los electrodos positivo y negativo y el material conductor hidrofilizado usado en el ejemplo 1 sin que se someta a los electrodos positivo y negativo y el material conductor a un proceso de combinación, se produjo una batería de litio de 3.7 V-700 mAh mediante el mismo método que el del ejemplo 1.

[0076] Al usar las baterías obtenidas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, se compararon las resistencias de CC (DCR) de las baterías entre sí tal como se describe más adelante. Una vez que se ajustó el estado de la carga (SOC) a 50 %, se calcularon las resistencias de CC (DCR) de las baterías mediante el uso de un método de mínimos cuadrados cuando se cargaron y se descargaron las baterías, con base en una característica de descarga I-V que se obtuvo al graficar las reducciones de voltaje de voltajes de circuito abierto cuando se aplicaron corrientes de descarga diferentes a las baterías y una característica de carga I-V obtenida al graficar aumentos de voltaje de voltajes de circuito abierto cuando se aplican corrientes de carga diferentes a las baterías. La Tabla 1 muestra los resultados medidos.

Tabla 1

	Descarga DCR (mΩ)	Carga DCR (mQ)

Ejemplo 1	43,1	43,5
Ejemplo 2	46,3	47,2
Ejemplo 3	48,8	49,1
Ejemplo comparativo 1	54,2	55,6

[0077] Se calcularon las tasas de retención de capacidad con respecto a las capacidades iniciales luego de 1000 ciclos, 3000 ciclos y 5000 ciclos mediante el uso de las baterías al repetir una condición de descarga donde se aplicaron una corriente eléctrica constante de 51 tA y un voltaje de 3.0 a las baterías y se interrumpió un voltaje final, y una condición de carga donde se aplicó un voltaje constante de 4.2 (corriente eléctrica constante de 51 tA limitada) a las baterías y con interrupción de carga cuando se detectó un valor de 0.051 tA.

Tabla 2

	Relación de capacidad inicial (%)	Tasa de retención de capacidad (%)		
		Después de 1000 ciclos	Después de 3000 ciclos	Después de 5000 ciclos
Ejemplo 1	100	99,2	98,3	97,6
Ejemplo 2	100	99,1	97,5	96,9
Ejemplo 3	100	99,1	97,3	95,4
Ejemplo comparativo 1	100	97,5	91,2	81,8

[0078] Los resultados ilustrados en la tabla indican que las resistencias de CC de las baterías de los ejemplos 1, 2 y 3 fueron menores que las del ejemplo comparativo 1. Las razones posibles incluyen la combinación del material de electrodo positivo que consiste en Li $(Ni/Mn/Co)O_2$ con el material conductor para formar el material de electrodo para usar en el electrodo positivo debido a enlaces entre átomos de carbono. Aunque el efecto anteriormente descrito apareció en el ejemplo 3, el método de producción del ejemplo 3 es un poco inferior a los del ejemplo 1 y 2. La resistencia de CC de la batería del ejemplo 3 fue mayor que las de las baterías de los ejemplos 1 y 2. Esto se atribuye a la influencia de la oxidación en pequeña medida en el caso del aglutinante dispersado en la solución acuosa mientras que la temperatura de calcinación se elevaba. El efecto anteriormente descrito permitió mantener las densidades de energía de los ejemplos 1, 2 y 3 elevados en el momento del ciclo. En lo que respecta al ciclo vital que se muestra en la tabla 2, las baterías de los ejemplos 1, 2 y 3 mantuvieron una densidad de energía elevada, respectivamente, luego de 5000 ciclos. Al igual que en el caso del resultado de ensayo de la resistencia de CC, la densidad de energía de la batería del ejemplo 3 fue un poco menor que las de las baterías de los ejemplos 1 y 2. Por lo tanto, dado que la batería de la presente invención tiene una resistencia de CC baja en momentos de carga y descarga, la batería puede exhibir una gran capacidad (puede tener densidad de energía alta) en la carga y descarga de una corriente grande. Además, en un momento del ciclo de carga y descarga, se evitó la expansión y la contracción de las sustancias activas de electrodo positivo y negativo. Asimismo, debido a que se mantuvo la combinación entre el material conductor y la sustancia activa de electrodo negativo, se mantuvo la resistencia baja. Por otra parte, como razones posibles, aunque el material conductor de la batería del ejemplo comparativo 1 fue el mismo que el de los ejemplos en cuanto a tipo y cantidad, el estado de contacto entre el material conductor y los materiales activos de electrodo positivo y negativo varió debido a la expansión y la contracción de las sustancias activas de electrodo positivo y negativo. Como resultado, el punto de contacto entre estos se encontraba fuera de lugar, lo que provocó un aumento de la resistencia de la batería del ejemplo comparativo 1. En consecuencia, no se pudo mantener la capacidad de la batería.

[0079] En el método de combinación de la presente invención, es posible usar los materiales activos de electrodo positivo que consisten en compuestos multicapa tales como $Li(Ni/Mn/Co)O_2$, el material activo de electrodo de tipo espinela, el material activo de electrodo positivo de tipo olivino y mezclas de $Li(Ni/Mn/Co)O_2$ y dichos materiales activos de electrodo para el material conductor a base de carbono. Además, el método de combinación de la presente invención permite la formación del material de electrodo negativo mediante la combinación de la sustancia activa de electrodo negativo con el material conductor a base de carbono y produce efectos similares a los del material de electrodo positivo. El método de combinación de la presente invención se puede aplicar tanto a la formación de material de electrodo para la batería de litio como a la formación de un material de electrodo positivo de un capacitor de iones de litio y la formación de la combinación entre varios materiales conductores y carbono activado para electrodo negativo.

APLICACIÓN INDUSTRIAL

[0080] El material de electrodo de la presente invención para la batería de litio tiene una densidad de energía alta y una emisión elevada, y es capaz de mantener las propiedades durante muchos años, a pesar de cargas y descargas repetidas. Por lo tanto, el material de electrodo es aplicable a baterías industriales para automóviles y similares.

EXPLICACIÓN DE SÍMBOLOS Y NÚMEROS DE REFERENCIA

[0081]

1: polvo de carbono conductor

2: polvo de carbono conductor sometido a tratamiento hidrofílico

3: fibra de carbono conductora

4: fibra de carbono conductora sometido a tratamiento hidrofílico

5: material activo de electrodo positivo

6: capa de superficie

7: material activo de electrodo cuya superficie es conductora

REIVINDICACIONES

1. Material de electrodo para usar en electrodos positivos y negativos de una batería secundaria de litio, que comprende un complejo de un material conductor a base de carbono y un material activo de electrodo que incluye una capa de superficie que comprende fluoruros de metales y/o fluorocarbonos,

en donde dicho material conductor a base de carbono es uno que ha sido sometido a un tratamiento hidrofílico mediante el uso de un gas que contiene gas de flúor y

dicho complejo se puede obtener al calcinar una mezcla de dicho material conductor a base de carbono sometido a dicho tratamiento hidrofílico y dicho material activo de electrodo en presencia de una fluororresina.

2. Material de electrodo según la reivindicación 1, en donde dicho material de electrodo comprende un material activo para usar en un electrodo positivo, en donde dicho material activo de electrodo se forma como consecuencia de la calcinación de una mezcla de dicha fluororresina, un material activo de electrodo sin tratar y un óxido de metal o un compuesto generado a partir de dicho óxido de metal a una temperatura mayor o igual que una temperatura a la que dicha fluororresina se funde y comienza su descomposición térmica y a una temperatura menor o igual que una temperatura a la que dicho material activo de electrodo no se descompone térmicamente.

3. Material de electrodo según la reivindicación 2, en donde dicho material de electrodo es para la utilización en un electrodo positivo y se forma como un complejo como consecuencia de la calcinación de una mezcla de dicho material conductor a base de carbono sometido a dicho tratamiento hidrofílico y dicho material activo de electrodo formado por dicho tratamiento de calcinación a dicha temperatura no inferior a dicha temperatura a la que dicha fluororresina se funde y comienza su descomposición térmica y a una temperatura menor o igual a dicha temperatura a la cual dicho material activo de electrodo no se descompone térmicamente.

4. Material de electrodo según la reivindicación 1, en donde dicho complejo es consecuencia de la calcinación de una mezcla de dicho material conductor a base de carbono sometido a dicho tratamiento hidrofílico, dicha fluororresina, un material activo de electrodo sin tratar y un óxido de metal o un compuesto generado a partir de dicho óxido de metal a una temperatura mayor o igual que dicha temperatura a la que dicha fluororresina se funde y comienza su descomposición térmica y a una temperatura menor o igual que dicha temperatura a la que dicho material activo de electrodo no se descompone térmicamente.

5. Material de electrodo según la reivindicación 2, 3 o 4, en donde los metales contenidos en dicho óxido de metal o dicho compuesto generado a partir de dicho óxido de metal son aluminio, molibdeno, titanio o circonio.

6. Material de electrodo según la reivindicación 2, 3 o 4, en donde un material activo de electrodo positivo que se ha de utilizar para dicho electrodo positivo es al menos un compuesto de litio que se selecciona de entre $Li(Ni_\alpha/Mn_\beta/Co_\gamma)O_2(\alpha+\beta+\gamma=1)$ multicapa α, $LiNi_\delta Mn_\varepsilon O_4(\delta+\varepsilon=2)$ de tipo espinela, $Li(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)PO_4(\zeta+\eta+\theta=1)$ de tipo olivino, $Li_2(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)PO_4F$ $(\zeta+\eta+\theta=1)$ y $Li(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)SiO_4(\zeta+\eta+\theta=1)$.

7. Material de electrodo según la reivindicación 6, en donde dicho material activo de electrodo positivo que se ha de utilizar para dicho electrodo positivo es una mezcla de un primer compuesto de litio que se selecciona de entre dicho $Li(Ni_\alpha/Mn_\beta/Co_\gamma)O_2(\alpha+\beta+\gamma=1)$ multicapa α y dicho $LiNi_\delta Mn_\varepsilon O_4(\delta+\varepsilon=2)$ de tipo espinela, y un segundo compuesto de litio que es al menos un compuesto de litio que se selecciona de entre dicho $Li(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)PO_4(+\eta+\theta=1)$ de tipo olivino, dicho $Li_2(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)PO_4F$ $(\zeta+\eta+\theta=1)$ de tipo olivino y dicho $Li(Fe_\zeta/Co_\eta/Mn_\theta)SiO_4(\zeta+\eta+\theta=1)$ de tipo olivino.

8. Material de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de electrodo es para un electrodo negativo y las sustancias activas usadas para dicho electrodo negativo incluyen grafito, presentando dicho grafito una capa de material de carbono amorfo o una capa de material de carbono, presentando una estructura de grafeno, que se encuentran presentes en una superficie del mismo, a dicho grafito al que se agregó SiO_x o SnO_x, y compuestos de titanato de litio.

9. Material de electrodo según la reivindicación 8, en donde dicho complejo es consecuencia de la calcinación de materias primas a no menos de 600 °C.

10. Material de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho material conductor a base de carbono es al menos un material conductor a base de carbono que se selecciona de polvo de carbono conductor y fibra de carbono conductor.

11. Material de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho gas que contiene dicho gas de flúor contiene dicho gas de flúor y gas de oxígeno.

12. Material de electrodo según cualquier reivindicación precedente en donde dicha fluororresina es resina de fluoruro de polivinilideno.

13. Método para producir un material de electrodo para una batería secundaria de litio según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el cual se forma como un complejo al combinar un material conductor a base

de carbono y un material activo de electrodo entre sí para usar dicho material de electrodo para electrodos positivo y negativo de una batería de litio,
comprendiendo dicho método:

una etapa en la que se somete dicho material conductor a base de carbono a un tratamiento hidrofílico con dicho material conductor a base de carbono en contacto con un gas que contiene gas de flúor,

una etapa en la que se mezcla un material activo de electrodo, dicho material conductor a base de carbono se somete a dicho tratamiento hidrofílico, con fluororresina y

una etapa en la que se calcina dicha mezcla.

14. Método para producir un material de electrodo según la reivindicación 13, en donde, al formar un material de electrodo para su utilización en dicho electrodo positivo, dicha etapa de mezcla se lleva a cabo para mezclar una mezcla de dicho material conductor a base de carbono sometido a dicho tratamiento hidrofílico, dicho material activo de electrodo, dicha fluororresina y un óxido de metal o un compuesto generado a partir de dicho óxido de metal entre sí; y dicha etapa de calcinación se lleva a cabo para calcinar dicha mezcla a una temperatura no inferior a una temperatura a la que se funde la fluororresina y a una temperatura no superior a una temperatura a la que dicho material activo de electrodo positivo no se descompone térmicamente.

15. Método para producir un material de electrodo según la reivindicación 13 o 14, en donde dicha etapa de mezcla se lleva a cabo en presencia de agua o un solvente orgánico; y dicha etapa de calcinación se lleva a cabo después de que se seque dicha mezcla, o dicha etapa de mezcla y dicha etapa de calcinación se llevan a cabo en ausencia de un solvente.

16. Método de la reivindicación 13, 14 o 15, en donde, antes de dicha etapa de calcinación de la mezcla de material a base de carbono y material activo de electrodo, el material activo de electrodo se trata primero al calcinar en presencia de una fluororresina y un óxido de metal a una temperatura no inferior a la temperatura a la que se funde la fluororresina y comienza la descomposición térmica y a una temperatura no superior a la temperatura a la que el material activo de electrodo 5 no se descompone térmicamente.

17. Batería secundaria de litio que obstruye y libera de forma repetida iones de litio al permear una solución electrolítica orgánica en un grupo de electrodos enrollados o laminados unos sobre otros entre un electrodo positivo y un electrodo negativo mediante un separador o al sumergir dicho grupo de electrodos en dicha solución electrolítica orgánica,

en donde los materiales de electrodo que componen dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo son materiales de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

Fig. 1

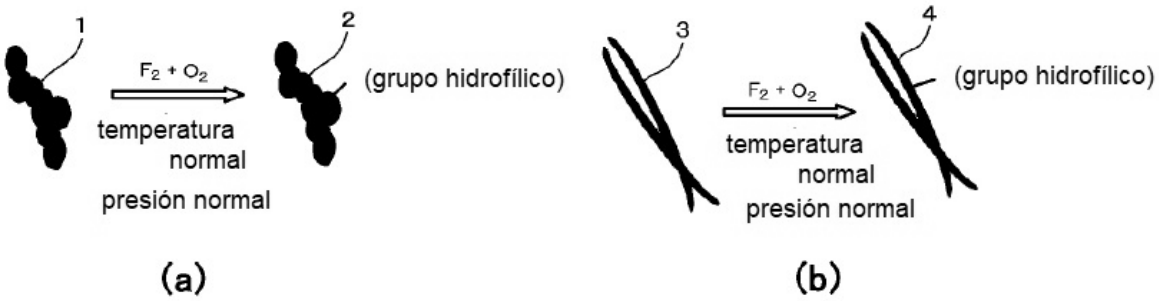

1
$F_2 + O_2$
temperatura normal
presión normal
2
(grupo hidrofílico)
(a)
3
$F_2 + O_2$
temperatura normal
presión normal
4
(grupo hidrofílico)
(b)

Fig. 2

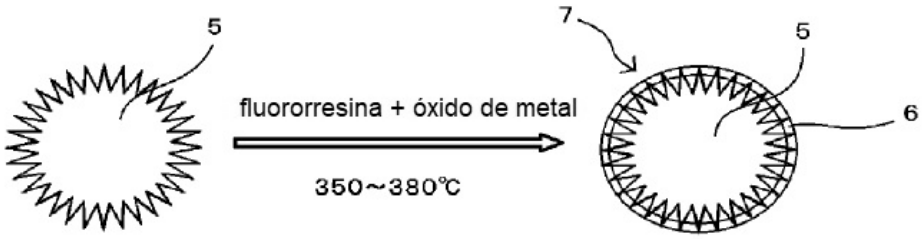


Fig. 3

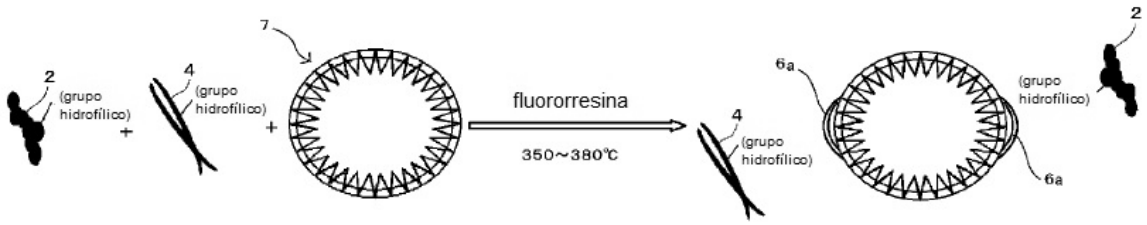
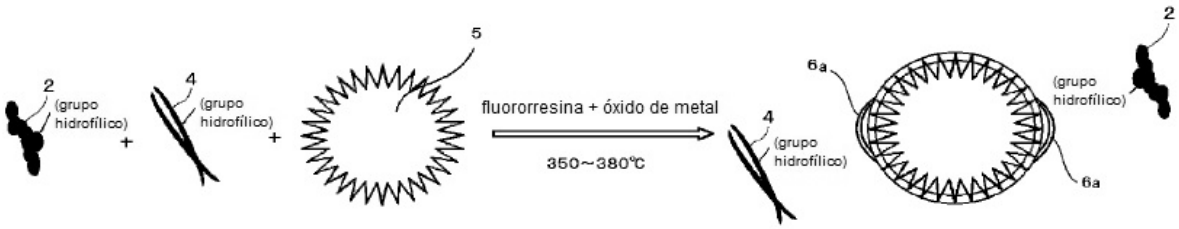

2
(grupo hidrofílico)
+
4
(grupo hidrofílico)
+
7
fluororresina
350~380℃
4
(grupo hidrofílico)
6a
6a
(grupo hidrofílico)
2

Fig. 4


2
(grupo hidrofílico)
+
4
(grupo hidrofílico)
+
5
fluororresina + óxido de metal
350~380℃
4
(grupo hidrofílico)
6a
(grupo hidrofílico)
2
6a