

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 353**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2020 PCT/KR2020/017569**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2021 WO21112596**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2020 E 20896334 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2023 EP 4040537**

54 Título: **Método para preparar material activo de electrodo positivo para batería secundaria de litio, y material activo de electrodo positivo preparado de ese modo**

30 Prioridad:

03.12.2019 KR 20190159310

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAN, JUNG MIN;
HAN, GI BEOM;
LEE, SANG WOOK;
KIM, HAK YOON;
BAEK, SO RA y
JUNG, WANG MO**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 971 353 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para preparar material activo de electrodo positivo para batería secundaria de litio, y material activo de electrodo positivo preparado de ese modo

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio, a un material activo de electrodo positivo preparado mediante el método, y a un electrodo positivo y a una batería secundaria de litio que incluyen material activo de electrodo positivo.

Antecedentes de la técnica

La demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado significativamente a medida que ha aumentado el desarrollo de la tecnología y la demanda con respecto a los dispositivos móviles. Entre estas baterías secundarias, se han comercializado y se han usado ampliamente las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía, alta tensión, duración de la vida útil por ciclo larga y baja tasa de autodescarga.

Se han usado óxidos compuestos de litio-metal de transición como material activo de electrodo positivo de la batería secundaria de litio, y, entre estos óxidos, se ha usado principalmente un óxido metálico compuesto de litio-cobalto, tal como LiCoO_2 , que tiene una alta tensión de funcionamiento y excelentes características de capacidad. Sin embargo, el LiCoO_2 tiene propiedades térmicas muy deficientes debido a una estructura cristalina inestable provocada por la deslitiación. Además, puesto que el LiCoO_2 es costoso, existe una limitación en el uso de una gran cantidad del LiCoO_2 como fuente de alimentación para aplicaciones tales como vehículos eléctricos.

Se han desarrollado óxidos metálicos compuestos de litio-manganeso (LiMnO_2 o LiMn_2O_4), compuestos de litio-fosfato de hierro (LiFePO_4 , etc.), u óxidos metálicos compuestos de litio-níquel (LiNiO_2 , etc.) como materiales para reemplazar el LiCoO_2 . Entre estos materiales, se ha realizado más activamente la investigación y el desarrollo de los óxidos metálicos compuestos de litio-níquel, en los que puede lograrse fácilmente una batería de gran capacidad debido a una alta capacidad reversible de aproximadamente 200 mAh/g. Sin embargo, el LiNiO_2 tiene limitaciones de que el LiNiO_2 tiene una estabilidad térmica más deficiente que el LiCoO_2 y, cuando se produce un cortocircuito interno en un estado cargado debido a una presión externa, el propio material activo de electrodo positivo se descompone para provocar la ruptura e ignición de la batería. Por consiguiente, como método para mejorar la baja estabilidad térmica mientras que se mantiene la excelente capacidad reversible del LiNiO_2 , se ha desarrollado un óxido de litio-metal de transición, en el que una porción de níquel (Ni) se sustituye por cobalto (Co), manganeso (Mn) o aluminio (Al).

Binhua *et al.* han informado de un método para la recuperación completa del rendimiento de un cátodo de $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_2$ rico en Ni degradado a través de reconstrucción superficial (véase ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, págs. 14076-14084).

El documento WO 2019/154702 A1 describe un procedimiento para fabricar un material activo de electrodo parcialmente recubierto en el que dicho procedimiento comprende las siguientes etapas: (a) proporcionar un material activo de electrodo según la fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1+x}\text{O}_2$, en la que TM es una combinación de Ni, Co y, opcionalmente, Mn, y, opcionalmente, al menos un metal seleccionado de Al, Ti y Zr, y x está en el intervalo de desde 0 hasta 0,2, en el que al menos el 60 % en moles del metal de transición de TM es Ni, y en el que dicho material activo de electrodo tiene un contenido de humedad residual en el intervalo de desde 50 hasta 1.000 ppm; (b) tratar dicho material activo de electrodo con un compuesto de alcóxido de metal o haluro de metal o amida de metal o alquil-metal; (c) tratar el material obtenido en la etapa (b) con humedad; (d) repetir la secuencia de las etapas (b) y (c) de dos veces a diez veces; (e) realizar un tratamiento posterior calentando el material obtenido después de la última etapa (d) a una temperatura de desde 200 hasta 400 °C.

El documento WO 2019/012497 A1 describe partículas de sustancia activa de electrodo positivo que comprende cada una: una partícula de núcleo X que comprende un óxido compuesto de niquelato de litio que tiene una estructura de capas que se representa mediante la fórmula de $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ en la que M es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, B, Mg, Ti, Sn, Zn y Zr; a es un número de -0,1 a 0,2 ($-0,1 \leq a \leq 0,2$); b es un número de 0,05 a 0,5 ($0,05 \leq b \leq 0,5$); y c es un número de 0,01 a 0,4 ($0,01 \leq c \leq 0,4$); y un compuesto de recubrimiento Y que comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Zr, Ti y Si, en el que el compuesto de recubrimiento Y tiene un grosor de película promedio de 0,2 a 5 nm, un grado de cristalinidad del 50 al 95 %, un grado de epitaxia del 50 al 95 % y una razón de recubrimiento (cobertura) del 50 al 95 %.

Sin embargo, en un caso en el que el óxido de litio-metal de transición contiene una gran cantidad de níquel del 60 % en moles o más para aumentar las características de capacidad, existe la limitación de que se forma una gran cantidad de subproducto de litio, tal como LiOH y/o Li_2CO_3 , sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición debido a la tendencia del níquel en el óxido de litio-metal de transición que contiene la gran cantidad del níquel a

permanecer como Ni^{2+} . Además, en un caso en el que el óxido de litio-metal de transición se usa como material activo de electrodo positivo, el subproducto de litio formado sobre la superficie reacciona con una disolución de electrolito inyectada en la batería secundaria de litio para provocar la generación de gas y un fenómeno de hinchamiento de la batería, y, por consiguiente, existe la limitación de que se reduce la estabilidad de la batería.

Además, en el caso de que se use el óxido de litio-metal de transición descrito anteriormente, puesto que se produce una reacción de generación de calor en la interfase entre un electrodo positivo y la disolución de electrolito durante la sobrecarga y el tiempo de generación de calor puede acelerarse a medida que se aumenta la cantidad del níquel en el óxido de litio-metal de transición, existe la limitación de que se reduce la estabilidad térmica.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar un método capaz de mejorar la estabilidad térmica mientras que tiene alta capacidad.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un método de preparación de un material activo de electrodo positivo que puede minimizar una reacción secundaria entre el material activo de electrodo positivo y una disolución de electrolito formando una capa de pasivación sobre la superficie del material activo de electrodo positivo mediante impregnación de humedad.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo que puede obtenerse mediante ese método y en el que se mejora la estabilidad suprimiendo una reacción secundaria entre un óxido de litio-metal de transición y la disolución de electrolito.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un material activo de electrodo positivo que incluye: preparar un óxido de litio-metal de transición que contiene níquel en una cantidad del 60 % en moles o más basado en el número total de moles de metales excluyendo el litio; impregnar el óxido de litio-metal de transición con de 300 ppm a 1.000 ppm de humedad basado en 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición; y realizar un tratamiento térmico en el óxido de litio-metal de transición impregnado con la humedad, en el que un subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición y la humedad reaccionan para formar una capa de pasivación sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, caracterizado porque el tratamiento térmico se realiza en un intervalo de temperatura de 500 °C a 900 °C durante de 3 horas a 15 horas.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo que puede obtenerse mediante el método de la invención y que incluye un óxido de litio-metal de transición que contiene níquel en una cantidad del 60 % en moles o más basado en el número total de moles de metales excluyendo el litio; y una capa de pasivación que se dispone sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, tiene una estructura de sal gema, e incluye carbonato de litio, en el que la capa de pasivación se forma haciendo reaccionar un subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición y la humedad impregnada en la superficie del óxido de litio-metal de transición.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo para una batería secundaria de litio.

Efectos ventajosos

Según un aspecto de la presente invención, puesto que una superficie de un óxido de litio-metal de transición que contiene una gran cantidad de níquel se impregna con humedad, la humedad y un subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición pueden reaccionar para formar una capa de pasivación. Puesto que la reacción entre un material activo de electrodo positivo y una disolución de electrolito se suprime fácilmente mediante la capa de pasivación descrita anteriormente, la estabilidad térmica puede mejorarse cuando se usa el óxido de litio-metal de transición en una batería.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una superficie de un material activo de electrodo positivo preparado en el ejemplo 1 de la presente invención;

la figura 2 es una imagen de SEM de una superficie de un material activo de electrodo positivo preparado en el ejemplo 2 de la presente invención;

la figura 3 es una imagen de SEM de una superficie de un material activo de electrodo positivo preparado en el ejemplo comparativo 1 de la presente invención;

la figura 4 es una imagen de SEM de una superficie de un material activo de electrodo positivo preparado en el ejemplo comparativo 2 de la presente invención;

la figura 5 es una imagen de SEM de una superficie de un material activo de electrodo positivo preparado en el ejemplo comparativo 3 de la presente invención;

la figura 6 es un gráfico que ilustra flujos de calor de materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos y los ejemplos comparativos de la presente invención; y

la figura 7 es un gráfico que ilustra corrientes de fuga durante la carga continua de baterías secundarias que incluyen los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos y los ejemplos comparativos de la presente invención.

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención.

En la presente invención, la expresión "estructura de sal gema" indica una estructura Fm-3m de la misma forma que el NiO que se forma haciendo reaccionar Ni⁴⁺ inestables sobre la superficie de un material activo de electrodo positivo con una disolución de electrolito cuando se produce la degradación de la superficie del material activo.

Método de preparación del material activo de electrodo positivo

Los presentes inventores han hallado que puede formarse una capa de pasivación capaz de suprimir una reacción secundaria entre un óxido de litio-metal de transición y una disolución de electrolito mediante una reacción de la humedad con un subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición que contiene una gran cantidad de níquel impregnando la superficie del óxido de litio-metal de transición que contiene una gran cantidad de níquel con la humedad, conduciendo de ese modo a la realización de la presente invención.

Específicamente, para preparar un material activo de electrodo positivo según la presente invención, pueden incluirse una etapa de preparar un óxido de litio-metal de transición que contiene níquel en una cantidad del 60 % en moles o más basado en el número total de moles de metales excluyendo el litio; una etapa de impregnar el óxido de litio-metal de transición con de 300 ppm a 1.000 ppm de humedad basado en 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición; y una etapa de realizar un tratamiento térmico en el óxido de litio-metal de transición impregnado con la humedad, en el que un subproducto de litio presente sobre una superficie del óxido de litio-metal de transición y la humedad reaccionan para formar una capa de pasivación sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, y en el que el tratamiento térmico se realiza en un intervalo de temperatura de 500 °C a 900 °C durante de 3 horas a 15 horas.

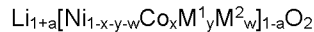
A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle un método de preparación del material activo de electrodo positivo según la presente invención.

En primer lugar, se prepara un óxido de litio-metal de transición que contiene níquel en una cantidad del 60 % en moles o más basado en el número total de moles de metales excluyendo el litio (primera etapa).

Puede adquirirse un óxido de litio-metal de transición que contiene níquel en una cantidad del 60 % en moles o más basado en el número total de moles de metales excluyendo el litio de entre óxidos de litio-metal de transición disponibles comercialmente y usarse como óxido de litio-metal de transición, o puede prepararse el óxido de litio-metal de transición según un método de preparación de un óxido de litio-metal de transición que sea bien conocido en la técnica.

El óxido de litio-metal de transición puede contener níquel en una cantidad del 65 % en moles o más basado en el número total de moles de metales excluyendo el litio para presentar altas características de capacidad, y puede representarse mediante la siguiente fórmula 1.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M¹ incluye al menos uno seleccionado de manganeso (Mn) y aluminio (Al), M² incluye al menos uno seleccionado de bario (Ba), calcio (Ca), zirconio (Zr), titanio (Ti), magnesio (Mg), tántalo (Ta), niobio (Nb) y molibdeno (Mo), y

$$0 \leq a \leq 0,5, 0 \leq x \leq 0,4, 0 \leq y \leq 0,4 \text{ y } 0 \leq w \leq 0,1.$$

Además, el material activo de electrodo positivo puede incluirse adicionalmente de manera selectiva dopando con el elemento M², si es necesario, y el elemento dopante M² puede incluir al menos un elemento metálico seleccionado de Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb y Mo. En un caso en el que el material activo de electrodo positivo incluye además el elemento dopante M², puesto que puede mejorarse la estabilidad estructural del material activo de electrodo positivo, pueden mejorarse adicionalmente las características de vida útil de una batería que usa el material activo de electrodo positivo.

En un caso en el que el óxido de litio-metal de transición descrito anteriormente contenga níquel en una cantidad del 60 % en moles o más basado en el número total de moles de metales excluyendo el litio, puede proporcionarse un material activo de electrodo positivo que tenga altas características de capacidad, pero existe la desventaja de que una gran cantidad de subproducto de litio, tal como Li₂O, LiOH y/o Li₂CO₃, está presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición debido a la tendencia del níquel en el óxido de litio-metal de transición a permanecer como Ni²⁺ a medida que se aumenta la cantidad del níquel.

Además, puesto que los subproductos de litio descritos anteriormente se añaden de manera local sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, un aumento en el área superficial específica del óxido de litio-metal de transición puede aumentar el área de reacción con la disolución de electrolito cuando el óxido de litio-metal de transición se usa en la batería y, por tanto, aumenta la reacción secundaria con la disolución de electrolito y puede provocar además un problema de reducción de la estabilidad superficial, por ejemplo, un aumento en la cantidad de gas generado a alta temperatura.

Por tanto, en la presente invención, puesto que el óxido de litio-metal de transición que tiene el subproducto de litio presente sobre la superficie del mismo se impregna adicionalmente con humedad, la humedad y el subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición pueden reaccionar para formar una capa de pasivación uniforme sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición.

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la formación de la capa de pasivación mediante impregnación de humedad.

Específicamente, según la presente invención, se impregnan 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición con de 300 ppm a 1.000 ppm de humedad (segunda etapa).

Preferiblemente, la impregnación con humedad puede ser una etapa de impregnar el óxido de litio-metal de transición con de 300 ppm a 500 ppm de humedad, por ejemplo, de 300 ppm a 450 ppm de humedad basado en 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición. En un caso en el que 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición se impregna con la humedad en una cantidad dentro del intervalo de la presente invención, la humedad y el subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición pueden reaccionar para formar una capa de pasivación sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, y la capa de pasivación puede incluir carbonato de litio.

El subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición puede incluir al menos uno seleccionado de Li₂O, LiOH y Li₂CO₃.

Por ejemplo, en el caso de que la superficie del óxido de litio-metal de transición se impregna con la humedad en una cantidad dentro del intervalo de la presente invención, el subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición puede constituir una capa de pasivación distribuyéndose de manera uniforme sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición por la humedad.

Además, se suprime la reacción secundaria entre el óxido de litio-metal de transición y la disolución de electrolito cuando el material activo de electrodo positivo que tiene la capa de pasivación formada sobre el mismo se usa en la batería, y, por consiguiente, pueden mejorarse la generación de corriente de fuga y la estabilidad térmica.

En un caso en el que la cantidad de la humedad impregnada es mayor que 1.000 ppm, puesto que la capa de pasivación sobre la superficie se forma de manera excesiva a medida que la cantidad de la humedad impregnada es excesivamente grande, puede actuar como una capa de resistencia superficial para degradar las características de resistencia y también puede reducirse la capacidad de tasa debido a una reducción en la densidad de energía. En cambio, en un caso en el que la cantidad de la humedad impregnada es de menos de 300 ppm, puesto que la cantidad de la humedad capaz de reaccionar con el subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de

litio-metal de transición es insignificante, no puede formarse una capa de pasivación con un grosor uniforme sobre la superficie.

5 Finalmente, el óxido de litio-metal de transición impregnado con la humedad se somete a tratamiento térmico (tercera etapa).

10 Puesto que el subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición y la humedad impregnada en la segunda etapa reaccionan mediante la realización del tratamiento térmico, una capa de pasivación puede formarse de manera firme sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición.

15 El tratamiento térmico se realiza en un intervalo de temperatura de 500 °C a 900 °C durante de 3 horas a 15 horas, por ejemplo, de 700 °C a 850 °C durante de 5 horas a 10 horas. En un caso en el que la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico respectivamente satisfacen los intervalos descritos anteriormente, puede generarse oxígeno activo debido a la propiedad del metal de transición presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición en el que el metal de transición se reduce de trivalente a divalente, y, por consiguiente, la superficie del material activo de electrodo positivo puede cambiarse desde una estructura dispuesta en capas hasta una estructura de sal gema para formar de manera más firme la capa de pasivación.

20 Además, puesto que la humedad presente sobre la superficie se volatiliza parcialmente después del tratamiento térmico, la cantidad de la humedad presente en el material activo de electrodo positivo puede reducirse a una cantidad inmediatamente después de la preparación del óxido de litio-metal de transición en la primera etapa, por ejemplo, aproximadamente de 50 ppm a aproximadamente 250 ppm. Es decir, puesto que la cantidad de la humedad se reduce después de la formación de la capa de pasivación robusta sobre la superficie, puede suprimirse un fenómeno de gelificación de un electrodo cuando el electrodo se prepara usando el material activo de electrodo positivo.

25 Material activo de electrodo positivo

30 Además, la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo que se prepara mediante el método descrito anteriormente e incluye un óxido de litio-metal de transición que contiene níquel en una cantidad del 60 % en moles o más basado en el número total de moles de metales excluyendo el litio; y una capa de pasivación que se dispone sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, tiene una estructura de sal gema, e incluye carbonato de litio, en el que la capa de pasivación se forma haciendo reaccionar un subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición y la humedad impregnada en la superficie.

35 La capa de pasivación según la presente invención incluye una capa de pasivación formada de manera uniforme sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, y la capa de pasivación puede tener preferiblemente un grosor uniforme de 5 nm a 30 nm, por ejemplo, de 10 nm a 20 nm.

40 Puesto que la capa de pasivación se forma de manera uniforme sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición, se suprime un contacto directo entre el óxido de litio-metal de transición y la disolución de electrolito cuando el material activo de electrodo positivo se usa en una batería, y, como resultado, también puede suprimirse la aparición de una reacción secundaria. Como resultado, pueden mejorarse la estabilidad térmica y la generación de corriente de fuga cuando el material activo de electrodo positivo se usa en la batería.

45 Además, según la presente invención, puesto que la capa de pasivación tiene una estructura de sal gema, la estructura de la capa de pasivación puede volverse más robusta mejorando la estabilidad estructural.

50 Electrodo positivo

Además, la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

55 Específicamente, el electrodo positivo incluye un colector de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo que se dispone en al menos una superficie del colector de electrodo positivo e incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

60 El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares. Además, el colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm, y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un agente conductor y un aglutinante además del material activo de electrodo positivo.

5 En este caso, el material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, por ejemplo, del 85 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando el material activo de electrodo positivo se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, pueden obtenerse excelentes características de capacidad.

10 En este caso, el agente conductor se usa para proporcionar conductividad al electrodo, en el que puede usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga una conductividad electrónica adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Ejemplos específicos del agente conductor pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial; materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, y fibras de carbono; polvos o fibras de metal tal como cobre, níquel, aluminio y plata; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El agente conductor puede incluirse normalmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

20 El aglutinante mejora la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente. Ejemplos específicos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado, o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

30 El electrodo positivo puede prepararse según un método típico de preparación de un electrodo positivo excepto porque se usa el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente. Específicamente, una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo, que se prepara disolviendo o dispersando el material activo de electrodo positivo, así como de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor en un disolvente, se recubre sobre el colector de electrodo positivo, y luego puede prepararse el electrodo positivo secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto. En este caso, los tipos y cantidades del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el agente conductor son los mismos que los descritos previamente.

40 El disolvente puede ser un disolvente usado normalmente en la técnica. El disolvente puede incluir dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona o agua, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Una cantidad del disolvente usado puede ser suficiente si el disolvente puede disolver o dispersar el material activo de electrodo positivo, el agente conductor y el aglutinante teniendo en cuenta el grosor de recubrimiento de una suspensión y el rendimiento de fabricación, y puede permitir tener una viscosidad que puede proporcionar una uniformidad de grosor excelente durante el recubrimiento posterior para la preparación del electrodo positivo.

50 Además, como otro método, el electrodo positivo puede prepararse mediante colada de la composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre un soporte independiente y luego laminar una película independiente del soporte sobre el colector de electrodo positivo.

Batería secundaria de litio

55 Además, en la presente invención, puede prepararse un dispositivo electroquímico que incluye el electrodo positivo. El dispositivo electroquímico puede ser específicamente una batería o un condensador, y, por ejemplo, puede ser una batería secundaria de litio.

60 La batería secundaria de litio incluye específicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto orientado hacia el electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en el que, puesto que el electrodo positivo es igual tal como se describió anteriormente, se omitirán descripciones detalladas del mismo, y las configuraciones restantes se describirán sólo con detalle a continuación.

Además, la batería secundaria de litio puede incluir además de manera selectiva un receptáculo de batería que alberga un conjunto de electrodos del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, y un elemento de sellado que sella el receptáculo de batería.

65 En la batería secundaria de litio, el electrodo negativo incluye un colector de electrodo negativo y una capa de

material activo de electrodo negativo dispuesta sobre el colector de electrodo negativo.

El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares, y una aleación de aluminio-cadmio. Además, el colector de electrodo negativo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y, de manera similar al colector de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión de un material activo de electrodo negativo. El colector de electrodo negativo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como las de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

La capa de material activo de electrodo negativo incluye de manera selectiva un aglutinante y un agente conductor además del material activo de electrodo negativo.

Puede usarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar de manera reversible litio como material activo de electrodo negativo. Ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo pueden ser un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibras de carbono grafitizadas, y carbono amorfo; un compuesto metálico que puede alearse con litio tal como silicio (Si), aluminio (Al), estaño (Sn), plomo (Pb), zinc (Zn), bismuto (Bi), indio (In), magnesio (Mg), galio (Ga), cadmio (Cd), una aleación de Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; un óxido metálico que puede doparse y no doparse con litio tal como SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , óxido de vanadio, y óxido de litio-vanadio; o un material compuesto que incluye el compuesto metálico y el material carbonoso tal como un material compuesto de Si-C o un material compuesto de Sn-C, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, puede usarse una película metálica de litio-estaño como material activo de electrodo negativo. Además, tanto el carbono con baja cristalinidad como el carbono con alta cristalinidad pueden usarse como material de carbono. Ejemplos típicos del carbono con baja cristalinidad pueden ser carbono blando y carbono duro, y ejemplos típicos del carbono con alta cristalinidad pueden ser grafito natural o grafito artificial irregular, plano, en escamas, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibras de carbono a base de brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase y carbono sinterizado a alta temperatura tal como coques derivados de brea de petróleo o de alquitrán de hulla.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad de 80 partes en peso a 99 partes en peso basado en 100 partes en peso de un peso total de la capa de material activo de electrodo negativo.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el agente conductor, el material activo y el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade normalmente en una cantidad de 0,1 partes en peso a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de nitrilo-butadieno, un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, en el que el agente conductor puede añadirse en una cantidad de 10 partes en peso o menos, por ejemplo, 5 partes en peso o menos basado en 100 partes en peso del peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

Por ejemplo, la capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse recubriendo una mezcla de material de electrodo negativo, que se prepara disolviendo o dispersando de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor, así como el material activo de electrodo negativo en un disolvente, sobre el colector de electrodo negativo y secando el colector de electrodo negativo recubierto, o puede prepararse sometiendo a colada la mezcla de material de electrodo negativo sobre un soporte independiente y luego laminando una película independiente del soporte sobre el colector de electrodo negativo.

En la batería secundaria de litio, el separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de los iones de litio, en la que puede usarse cualquier separador como separador sin limitación particular siempre que se use normalmente en una batería secundaria de litio, y particularmente, puede usarse un separador que tenga alta capacidad de retención de humedad para un electrolito, así como baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito. Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa,

por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio o fibras de poli(tereftalato de etileno) de alto punto de fusión. Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para asegurar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse de manera selectiva el separador que tiene una estructura monocapa o multicapa.

Además, el electrolito usado en la presente invención puede incluir un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito inorgánico sólido, o un electrolito inorgánico de tipo fundido que puede usarse en la preparación de la batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a los mismos.

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

Puede usarse cualquier disolvente orgánico como disolvente orgánico sin limitación particular siempre que pueda funcionar como medio a través del cual pueden moverse los iones implicados en una reacción electroquímica de la batería. Específicamente, puede usarse un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona y ϵ -caprolactona; un disolvente a base de éter tal como dibutil éter o tetrahidrofurano; un disolvente a base de cetona tal como ciclohexanona; un disolvente a base de hidrocarburo aromático tal como benceno y fluorobenceno; o un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metilmetilo (MEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC) y carbonato de propileno (PC); un disolvente a base de alcohol tal como alcohol etílico y alcohol isopropílico; nitrilos tales como R-CN (donde R es un grupo hidrocarburo C2-C20 lineal, ramificado o cíclico y puede incluir un anillo aromático con dobles enlaces o un enlace éter); amidas tales como dimetilformamida; dioxolanos tales como 1,3-dioxolano; o sulfolanos como disolvente orgánico. Entre estos disolventes, puede usarse el disolvente a base de carbonato, y, por ejemplo, una mezcla de un carbonato cíclico (por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno) que tiene alta conductividad iónica y alta constante dieléctrica, lo que puede aumentar el rendimiento de carga/descarga de la batería, y un compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad (por ejemplo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo). En este caso, el rendimiento de la disolución de electrolito puede ser excelente cuando el carbonato cíclico y el carbonato de cadena se mezclan en una razón volumétrica de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9.

La sal de litio puede usarse sin limitación particular siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar iones de litio usados en la batería secundaria de litio. Específicamente, puede usarse LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ como sal de litio. La sal de litio puede usarse en un intervalo de concentración de 0,1 M a 2,0 M. En un caso en el que la concentración de la sal de litio se incluye dentro del intervalo anterior, puesto que el electrolito puede tener una conductividad y viscosidad apropiadas, puede obtenerse un rendimiento excelente del electrolito y los iones de litio pueden moverse de manera eficaz.

Para mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir la reducción en la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería, puede añadirse adicionalmente al menos un aditivo, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato de halo-alquileno tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, hexafluorotriamida, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, un tinte de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol o tricloruro de aluminio, al electrolito además de los componentes del electrolito. En este caso, el aditivo puede incluirse en una cantidad de 0,1 partes en peso a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de un peso total del electrolito.

Tal como se describió anteriormente, puesto que la batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención presenta de manera estable una excelente capacidad de descarga, características de salida y características de vida útil, la batería secundaria de litio es adecuada para dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y cámaras digitales, y automóviles eléctricos tales como vehículos eléctricos híbridos (HEV).

Por tanto, según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un bloque de baterías que incluye el módulo de batería.

El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de al menos un dispositivo de tamaño mediano y grande de una herramienta eléctrica; automóviles eléctricos incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido y un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV); o un sistema de almacenamiento de energía.

La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, sino que puede

usarse un tipo cilíndrico usando una lata, una de tipo prismático, una de tipo bolsa o una de tipo de botón.

La batería secundaria de litio según la presente invención puede usarse no sólo en una celda de batería que se use como fuente de alimentación de un dispositivo pequeño, sino que también puede usarse como celda unitaria en un módulo de batería de tamaño mediano y grande que incluye una pluralidad de celdas de batería.

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención, según los ejemplos específicos. Sin embargo, la invención puede implementarse de muchas maneras diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estos ejemplos de realizaciones se proporcionan para que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance de la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se impregnaron 100 partes en peso de un óxido de litio-metal de transición representado por $\text{LiNi}_{0,65}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_2$ con 300 ppm de humedad a 23 °C y una humedad relativa del 60 % durante 3 horas usando una cámara de temperatura y humedad constantes y luego se sometió a tratamiento térmico a 800 °C durante 7 horas para preparar un material activo de electrodo positivo sobre el que se formó una capa de pasivación de 13 nm de grosor.

Ejemplo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se impregnaron 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición con 450 ppm de humedad durante 5 horas para formar una capa de pasivación de 20 nm de grosor.

Ejemplo comparativo 1

Se usó un óxido de litio-metal de transición representado por $\text{LiNi}_{0,65}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se impregnaron 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición con 200 ppm de humedad y no se realizó un tratamiento térmico.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se impregnaron 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición con 1.000 ppm de humedad y no se realizó un tratamiento térmico.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se impregnaron 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición con 1,200 ppm de humedad y no se realizó un tratamiento térmico.

Ejemplo experimental 1: Confirmación de la estructura superficial del material activo de electrodo positivo

Para confirmar que una capa de pasivación estaba presente sobre la superficie de cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 3, se observó la superficie de cada material activo de electrodo positivo usando un microscopio electrónico de barrido, y los resultados de los mismos se presentan en las figuras 1 a 5, respectivamente.

Haciendo referencia a las figuras 1 y 2, puede confirmarse que los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 tenían una condición superficial equivalente o similar en comparación con el ejemplo comparativo 1 (figura 3) sobre el que no se formó una capa de pasivación independiente.

En cambio, haciendo referencia a las figuras 4 y 5, con respecto a los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos comparativos 2 y 3, puede confirmarse que las superficies no eran uniformes porque se añadió de manera local carbonato de litio sobre las superficies.

Ejemplo experimental 2: Evaluación mediante DSC

Para evaluar las estabildades térmicas de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4, se midieron los flujos de calor usando calorímetro diferencial de barrido (Sensys evo DSC, SETARAM Instrumentation), y los resultados de los mismos se presentan en la figura 6 y la tabla 1 a continuación.

Específicamente, cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se sobrecargaron hasta un estado de carga (SOC) del 120 %, se colocaron 12 mg de cada material activo de electrodo positivo en una bandeja resistente a la presión para la medición mediante DSC, y luego se inyectaron 20 µl de una disolución de electrolito. Se ajustó el intervalo de temperatura para el análisis de DSC a de 150 °C a 350 °C, y se ajustó la velocidad de calentamiento a 10 °C/min.

La temperatura de inicio en la siguiente tabla 1 indica la temperatura a la que comienza la generación de calor, y la primera temperatura de generación máxima indica la temperatura a la que la potencia calorífica es máxima.

La potencia calorífica se calculó integrando la potencia calorífica en un intervalo de temperatura de 150 °C a 350 °C cuando se aumenta la temperatura a una velocidad de 10 °C/min. Específicamente, la potencia calorífica por 1 g del material activo de electrodo positivo en la tabla 1 es un valor obtenido dividiendo la potencia calorífica medida debido a la reacción entre el material activo de electrodo positivo y la disolución de electrolito durante el calentamiento entre el peso del material activo de electrodo positivo usado en el experimento correspondiente.

[Tabla 1]

| | Temperatura de inicio (°C) | Primera temperatura de generación máxima (°C) | Potencia calorífica por 1 g del material activo de electrodo positivo (J/g) |
|-----------------------|----------------------------|---|---|
| Ejemplo 1 | 220,4 | 232,6 | 948 |
| Ejemplo 2 | 217,6 | 226,1 | 895 |
| Ejemplo comparativo 1 | 194,2 | 205,1 | 1,400 |
| Ejemplo comparativo 2 | 196,1 | 210,7 | 1,204 |
| Ejemplo comparativo 3 | 191,0 | 209,0 | 1,716 |
| Ejemplo comparativo 4 | 190,0 | 203,6 | 1,802 |

Tal como se ilustra en la tabla 1 y la figura 6, puede confirmarse que los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 tenían una mayor temperatura de inicio de generación de calor, presentaban un máximo de flujo de calor a mayor temperatura, y tenían una altura máxima menor que los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos comparativos 1 a 4. Además, pueden confirmarse que las potencias caloríficas generadas durante la sobrecarga también eran menores que las de los ejemplos comparativos 1 a 4. Por consiguiente, puede confirmarse que las estabildades térmicas de los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 y 2 eran mejores que las de los ejemplos comparativos 1 a 4.

Ejemplo experimental 3: Prueba de carga continua

Se prepararon baterías secundarias usando los materiales activos de electrodo positivo preparados respectivamente en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4, y se evaluaron las características de carga continua para cada una de las baterías secundarias que incluyen los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4.

En primer lugar, se mezclaron cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4, un agente conductor de negro de carbono, y un aglutinante de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) en un disolvente de N-metilpirrolidona(NMP) a una razón en peso de 96,5:1,5:2,0 para preparar una suspensión de electrodo positivo. Se recubrió un colector de corriente de aluminio de 20 µm de grosor con la suspensión de electrodo positivo, se secó a 130 °C, y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

Se usó metal de litio (Li) como electrodo negativo.

Se preparó cada batería secundaria de litio preparando un conjunto de electrodos disponiendo un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados tal como se describió anteriormente,

5 disponiendo el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, y luego inyectando una disolución de electrolito en la carcasa. En este caso, como disolución de electrolito, se inyectó una disolución de electrolito, en la que se disolvió hexafluorofosfato de litio 1,0 M (LiPF₆) en un disolvente orgánico en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC): carbonato de etilmetilo (EMC): carbonato de dietilo (DEC) en una razón volumétrica de 3:4:3, para preparar las baterías secundarias de litio (semiceldas de tipo botón) según los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4.

10 Posteriormente, se confirmó el perfil de carga a 50 °C y 4,7 V de cada una de las baterías secundarias que incluían respectivamente los materiales activos de electrodo positivo preparados anteriormente de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4.

15 Específicamente, se cargó cada una de las baterías secundarias que incluían respectivamente los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 a una corriente constante de 0,2 C a 4,7 V a 50 °C y se cargó hasta el punto de corte a 0,05 C de manera continua durante 120 horas, se midió la cantidad de corriente generada para mantener una tensión de 4,7 V a 50 °C, y los resultados de la misma se presentan en la figura 7 y la tabla 2 a continuación. En este caso, se calculó el valor de corriente de fuga promedio en la tabla 2 integrando el valor de corriente obtenido durante la carga continua y luego dividiéndolo entre 120 horas, tiempo de medición de la corriente de fuga.

20 [Tabla 2]

| | Corriente de fuga promedio (mAh/h) |
|-----------------------|------------------------------------|
| Ejemplo 1 | 0,034 |
| Ejemplo 2 | 0,067 |
| Ejemplo comparativo 1 | 0,225 |
| Ejemplo comparativo 2 | 0,142 |
| Ejemplo comparativo 3 | 0,283 |
| Ejemplo comparativo 4 | 0,335 |

25 Tal como se ilustra en la figura 7, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 1, puede confirmarse que un valor de corriente generado para mantener una tensión de 4,7 V a una alta temperatura de 50 °C era menor que los de las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 1 a 4. Con respecto a los valores de corriente de fuga promedio en la tabla 2, puesto que se requiere más corriente para mantener una tensión de 4,7 V a medida que se producen más reacciones secundarias en la interfase entre el material activo de electrodo positivo y la disolución de electrolito, cuanto mayor sea el valor de la corriente de fuga, menor será la estabilidad superficial del material activo del electrodo positivo y cuanto menor sea el valor de la corriente de fuga, mayor será la estabilidad superficial del material activo del electrodo positivo. Es decir, puede entenderse que las estabilidades superficiales de los ejemplos 1 y 2 eran mejores que las de los ejemplos comparativos 1 a 4.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un material activo de electrodo positivo, comprendiendo el método:
- 5 preparar un óxido de litio-metal de transición que contiene níquel en una cantidad del 60 % en moles o más basado en el número total de moles de metales excluyendo el litio;
- impregnar el óxido de litio-metal de transición con de 300 ppm a 1.000 ppm de humedad basado en 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición; y
- 10 realizar un tratamiento térmico en el óxido de litio-metal de transición impregnado con la humedad,
- en el que un subproducto de litio presente sobre una superficie del óxido de litio-metal de transición y la humedad reaccionan para formar una capa de pasivación sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición,
- 15 caracterizado porque el tratamiento térmico se realiza en un intervalo de temperatura de 500 °C a 900 °C durante de 3 horas a 15 horas.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, en el que la impregnación con humedad es una etapa de impregnar el óxido de litio-metal de transición con de 300 ppm a 500 ppm de humedad basado en 100 partes en peso del óxido de litio-metal de transición.
3. Método según la reivindicación 1, en el que la capa de pasivación comprende carbonato de litio.
- 25 4. Método según la reivindicación 1, en el que el óxido de litio-metal de transición se representa por la fórmula 1:
- [Fórmula 1]
$$\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_{1-x-y-w}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{M}^2_w]_{1-a}\text{O}_2$$
- 30 en el que, en la fórmula 1,
- M¹ comprende al menos uno seleccionado de manganeso (Mn) y aluminio (Al),
- 35 M² comprende al menos uno seleccionado de bario (Ba), calcio (Ca), zirconio (Zr), titanio (Ti), magnesio (Mg), tántalo (Ta), niobio (Nb) y molibdeno (Mo), y
- $0 \leq a \leq 0,5$, $0 \leq x \leq 0,4$, $0 \leq y \leq 0,4$, y $0 \leq w \leq 0,1$.
- 40 5. Método según la reivindicación 1, en el que el subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición comprende al menos uno seleccionado de Li₂O, LiOH y Li₂CO₃.
6. Método según la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico se realiza en un intervalo de temperatura de 700 °C a 850 °C durante de 5 horas a 10 horas.
- 45 7. Método según la reivindicación 1, en el que la capa de pasivación se cambia de una estructura dispuesta en capas a una estructura de sal gema mediante el tratamiento térmico.
8. Material activo de electrodo positivo que puede obtenerse mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y que comprende:
- 50 un óxido de litio-metal de transición que contiene níquel en una cantidad del 60 % en moles o más basado en el número total de moles de metales excluyendo el litio; y
- 55 una capa de pasivación que se deposita sobre una superficie del óxido de litio-metal de transición, tiene una estructura de sal gema, e incluye carbonato de litio,
- en el que la capa de pasivación se forma haciendo reaccionar un subproducto de litio presente sobre la superficie del óxido de litio-metal de transición y la humedad impregnada en la superficie del óxido de litio-metal de transición.
- 60 9. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 8, en el que la capa de pasivación tiene un grosor de 5 nm a 30 nm.
- 65 10. Electrodo positivo para una batería secundaria de litio, comprendiendo el electrodo positivo el material activo de electrodo positivo según la reivindicación 8.

11. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo según la reivindicación 10.

FIG. 1

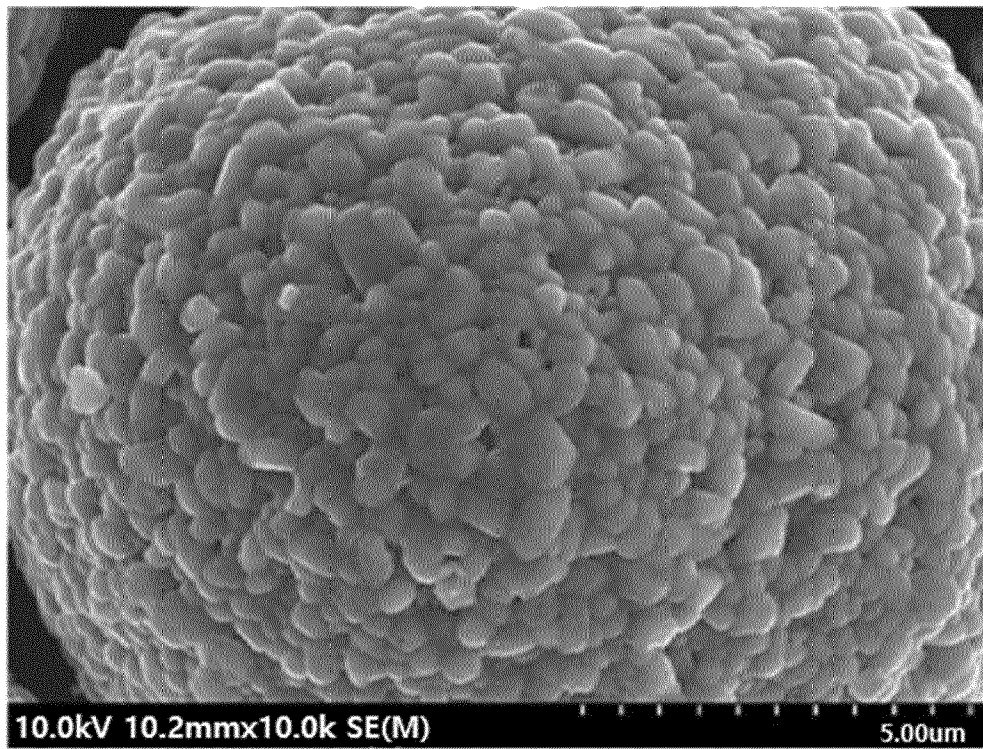


FIG. 2

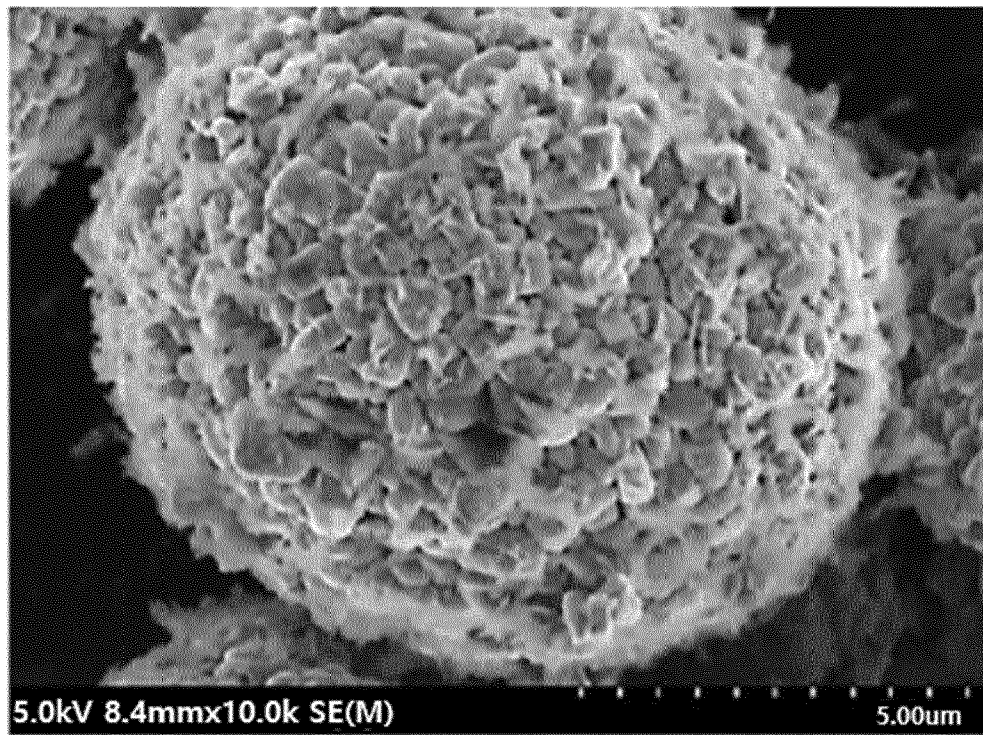


FIG. 3



FIG. 4

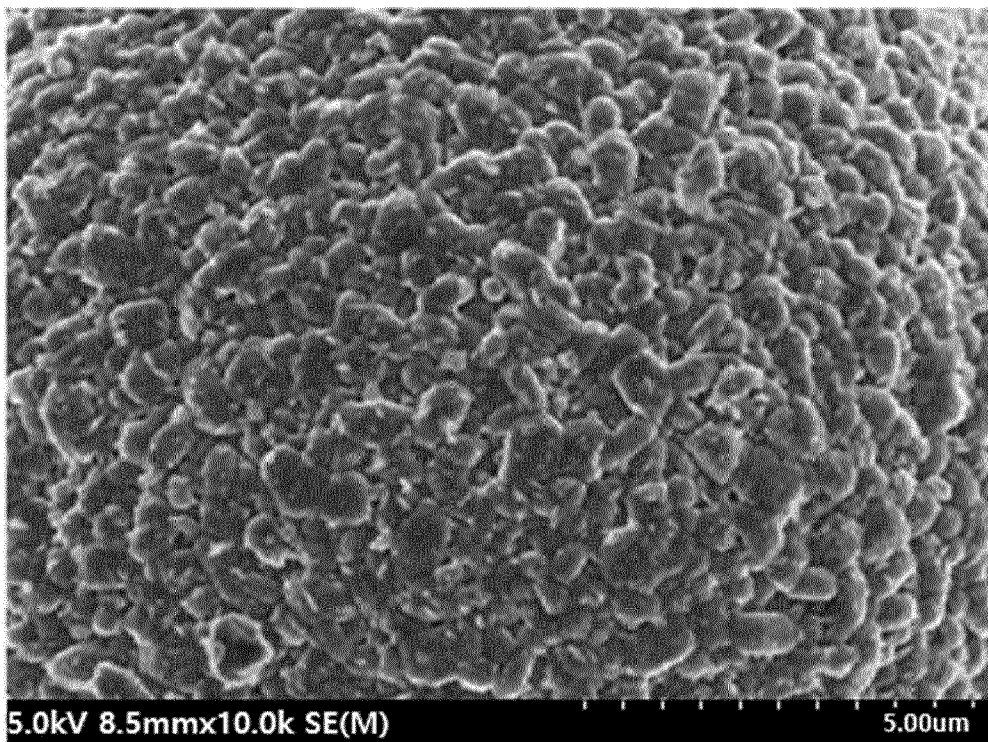


FIG. 5

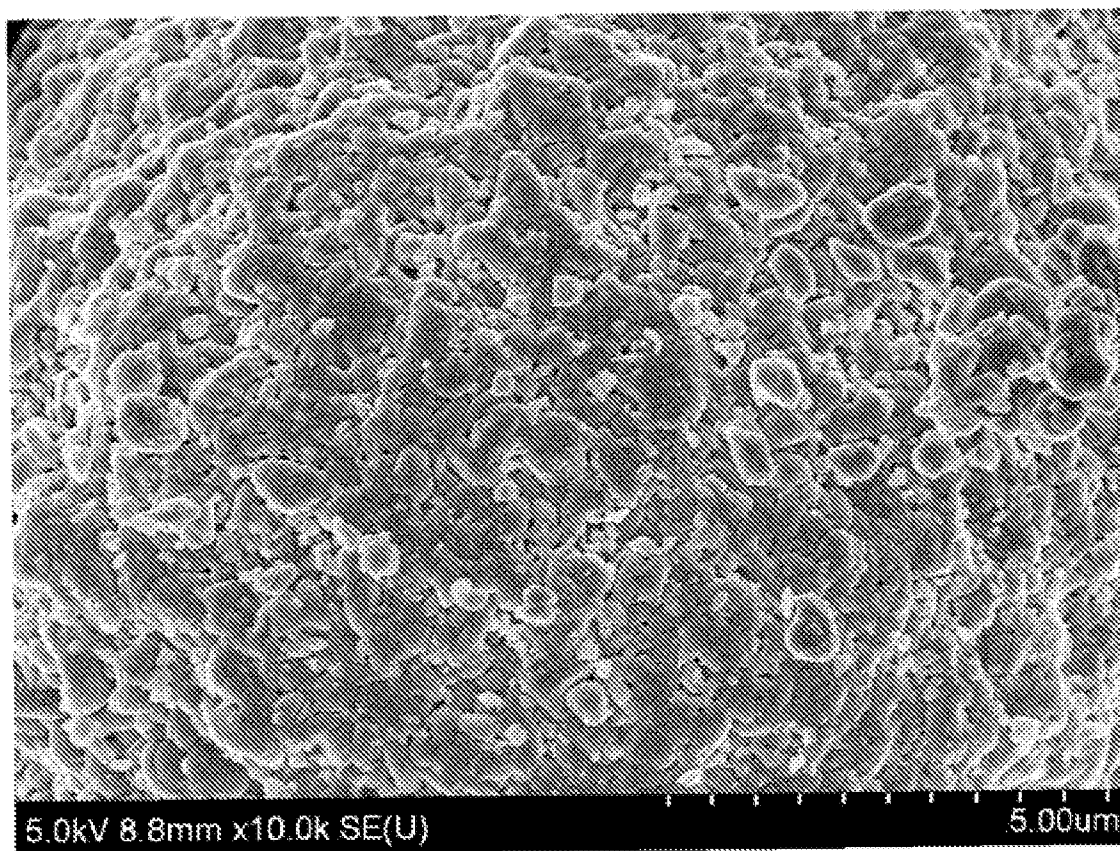


FIG. 6

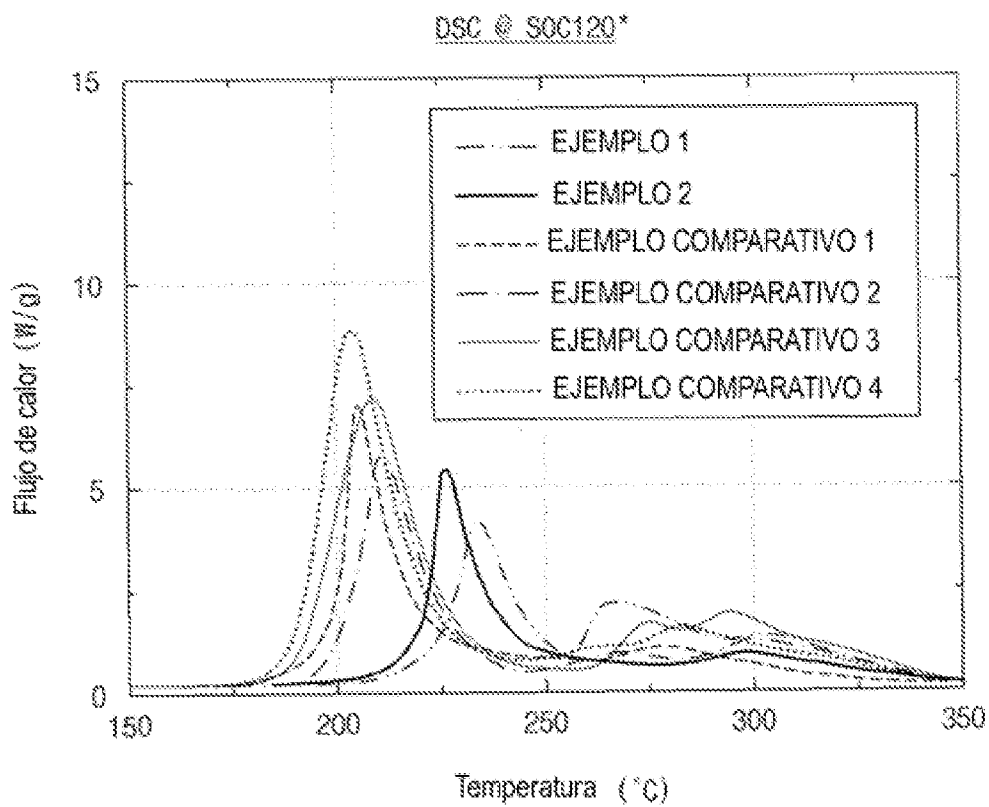


FIG. 7

