

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 271**

51 Int. Cl.:

C01G 51/00 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2018 PCT/KR2018/015618**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2019 WO19112399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2018 E 18885471 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024 EP 3696895**

54 Título: **Material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto, método de preparación del mismo, electrodo positivo y batería secundaria que incluye el mismo**

30 Prioridad:

08.12.2017 KR 20170168694

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

19.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PARK, SUNG BIN;
YOU, MIN KYU;
JO, CHI HO;
HUR, HYUCK;
HWANG, JIN TAE y
JUNG, WANG MO**

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 2 988 271 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

Material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto, método de preparación del mismo, electrodo positivo y batería secundaria que incluye el mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto, a un método de preparación del mismo, a un electrodo positivo y a una batería secundaria que incluye el mismo, y más específicamente, a un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto que tiene excelentes propiedades de ciclo incluso durante un accionamiento a alta tensión de 4,45 V o superior, a un método de preparación del mismo, a un electrodo positivo y a una batería secundaria que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

A medida que el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles han aumentado, la demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado rápidamente. Entre tales baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente baterías secundarias de litio que tienen densidad de energía y tensión altas, ciclo de vida largo y baja tasa de autodescarga.

Un ejemplo de materiales activos de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que se ha desarrollado y usado activamente es LiCoO_2 de estructura en capas. LiCoO_2 es el más ampliamente usado dado que su síntesis se logra fácilmente y el rendimiento electroquímico del mismo, incluyendo las propiedades de vida útil, es excelente. Sin embargo, debido a su escasa estabilidad estructural, existe una limitación en la aplicación de LiCoO_2 a una tecnología de batería de alta capacidad.

Por tanto, se ha propuesto una tecnología para mejorar la estabilidad estructural de un óxido de litio y cobalto recubriendo un óxido de un metal tal como Al, Zr, y similares sobre la superficie de una partícula de óxido de litio y cobalto. Un óxido de litio y cobalto recubierto con un óxido metálico tal como se describió anteriormente presentó un excelente rendimiento electroquímico en una batería que tiene una tensión de accionamiento de menos de 4,45 V. Sin embargo, según los estudios de los presentes inventores, cuando se aplica un óxido de litio y cobalto recubierto con un óxido metálico a una batería que tiene una tensión de accionamiento de menos de 4,45 V, las propiedades de ciclo se deterioran rápidamente.

Por tanto, ha existido una demanda de desarrollar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto que tenga excelentes propiedades de ciclo incluso cuando se aplica a alta tensión.

He *et al.* han preparado LiCoO_2 a partir de carbonato de cobalto básico esférico mediante un método de precipitación en fase uniforme a presión normal, usando sulfato de cobalto y urea como reactantes (véase Journal of Power Sources, 2006, vol. 158(1), págs. 529-534).

El documento US 2003/013017 A1 describe un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso, que comprende un óxido compuesto representado por la fórmula $(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)_a(\text{Co}_{1-y}\text{M}_y)_b\text{O}_c$ donde el litio y el cobalto se reemplazan parcialmente por el elemento M en la estructura cristalina de LiCoO_2 , en el que el elemento M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al, Cu, Zn, Mg, Ca, Ba y Sr, y en el que $0,02 \leq x+y \leq 0,15$, $0,90 \leq a/b \leq 1,10$ y $1,8 \leq c \leq 2,2$.

El documento US 2016/141606 A1 describe un material activo de electrodo positivo para una batería de litio recargable que incluye un óxido de metal de litio representado por la fórmula $(\text{Li}_{1-(x+y)}\text{Na}_x\text{K}_y)(\text{Co}_{1-(a+b)}\text{Zr}_a\text{M}'_b)\text{O}_2$ donde $0 < x \leq 0,1$, $0 \leq y \leq 0,1$, $0 < x+y \leq 0,1$, $0 < a \leq 0,1$, $0 \leq b \leq 0,1$ y $0 < a+b \leq 0,1$, y M' es al menos un elemento seleccionado de Y, Nb, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Ca y Sr.

Sathiyamoorthi *et al.* han preparado materiales de cátodo monofásicos de $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3$ y $0,5$) para baterías de iones de litio usando una rutina en estado sólido a baja temperatura a 600 °C (véase Materials Letters, 2007, vol. 61(17), págs. 3746-3750).

Divulgación de la invención

Problema técnico

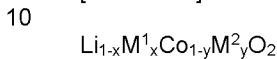
La presente invención está diseñada para resolver los problemas mencionados anteriormente, y tiene como objetivo proporcionar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto que presente excelentes propiedades de ciclo en caso de accionarse a una alta tensión de 4,45 V o superior.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto que incluye sodio y calcio, en el que la cantidad total de sodio y calcio es de 150 ppm a 500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto, y en el que el sodio y el calcio están incluidos en sitios de litio.

5 Específicamente, el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto puede representarse mediante la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M^1 incluye Na y Ca, M^2 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca y Nb, y $0 < x \leq 0,1$ y $0 \leq y \leq 0,2$.

15 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto, comprendiendo el método preparar una mezcla mezclando un precursor de cobalto que contiene sodio y calcio y que tiene una cantidad total de sodio y calcio de 600 ppm o menos con una materia prima de litio, y cocer la mezcla para preparar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto en el que la cantidad total de sodio y calcio es de 150 ppm a 500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.

20 El método para preparar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto puede incluir además, si es necesario, una etapa de medición del contenido de sodio y calcio en un precursor de cobalto antes de la preparación de la mezcla.

25 Además, la preparación de la mezcla puede incluir además mezclar al menos una entre una materia prima de sodio y una materia prima de calcio adicionalmente. En este momento, es preferible que la materia prima de sodio y la materia prima de calcio se mezclen de manera que el contenido de sodio y calcio en un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto sea de 150 ppm a 500 ppm.

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

35 **Efectos ventajosos**

Un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto de la presente invención que incluye sodio y calcio en cantidades particulares presenta excelentes propiedades de ciclo cuando se aplica a una batería accionada a una alta tensión de 4,45 V o superior.

40 **Breve descripción del dibujo**

La figura 1 es un gráfico que muestra una tasa de retención de capacidad según el número de ciclos según el ejemplo experimental 1.

45 **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

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

50 Se entenderá que las expresiones o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones de la presente invención no deben interpretarse como limitados a tener el significado definido en los diccionarios de uso común. Se entenderá además que las expresiones o términos deben interpretarse como que tienen significados que sean compatibles con sus significados en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir apropiadamente el significado de las expresiones o términos para explicar mejor la invención.

55 En la presente invención, el contenido de cada componente en un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto o en un precursor de cobalto puede medirse mediante un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Específicamente, el contenido de cada uno de los componentes puede medirse mediante un aparato ICAP 6300 de Thermo Fisher Co.

60 Los presentes inventores han llevado a cabo repetidamente investigaciones intensivas para desarrollar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto capaz de presentar excelentes propiedades de ciclo incluso cuando se acciona a una alta tensión de 4,45 V o superior. Como resultado, los presentes inventores han descubierto que el objetivo descrito anteriormente puede lograrse ajustando el contenido de sodio y calcio en el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto a un intervalo específico, y han completado la presente

invención.

Material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto

5 En primer lugar, se describirá un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto según la presente invención.

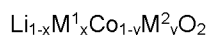
10 El material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto según la presente invención es un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto que contiene sodio y calcio. En este momento, la cantidad total de sodio y calcio es de 150 ppm a 500 ppm, preferiblemente de 200 ppm a 400 ppm, más preferiblemente de 200 ppm a 300 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.

15 Un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto generalmente se prepara mezclando una materia prima de litio, tal como carbonato de litio, y un precursor de cobalto, tal como óxido de cobalto, y cociendo la mezcla. En la preparación del precursor de cobalto, están contenidas sustancias tales como sodio y calcio en el precursor de cobalto como impurezas, permaneciendo en el material activo de electrodo positivo. Dado que tales impurezas afectan de manera adversa a las propiedades del material activo de electrodo positivo, era común minimizar la cantidad de impurezas. Sin embargo, según los estudios de los presentes inventores, cuando se controló el contenido de sodio y calcio contenidos en el material activo de electrodo positivo para estar dentro del intervalo de la presente invención, es decir, de 150 ppm a 500 ppm, hubo un efecto en el que se mejoraron las propiedades de ciclo cuando se accionó a una alta tensión de 4,45 V o superior. Mientras tanto, cuando el contenido de sodio y calcio estaba fuera del intervalo anterior, no hubo ningún efecto de mejora en las propiedades de ciclo.

20 Mientras tanto, el sodio y el calcio se incluyen en sitios de litio del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto, y cuando una parte de los sitios de litio se reemplaza por sodio y calcio tal como se describió anteriormente, se mejora la estabilidad estructural del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto, de modo que se mejoran las propiedades de ciclo a alta tensión.

25 Específicamente, el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto puede representarse mediante la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M¹ es un elemento que sustituye a un sitio de litio e incluye Na y Ca.

40 Mientras tanto, M² es un elemento que sustituye a un sitio de cobalto y puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca y Nb. Preferiblemente, M² puede ser Mg, Ti, o una combinación de los mismos.

x representa la razón molar del elemento M¹ en una partícula de óxido de litio y cobalto, y puede satisfacer la relación de 0 < x ≤ 0,1, preferiblemente 0 < x ≤ 0,05.

45 y representa la razón molar del elemento M², y puede satisfacer la relación de 0 ≤ y ≤ 0,2, preferiblemente 0 ≤ y ≤ 0,1.

50 Mientras tanto, el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto puede incluir además, si es necesario, una capa de recubrimiento sobre la superficie del óxido de litio y cobalto representado por la fórmula 1 anterior. En este momento, la capa de recubrimiento puede incluir uno o más elementos (a continuación en el presente documento, un "elemento de recubrimiento") seleccionados del grupo que consiste en Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si y S.

55 Mientras tanto, el material activo de electrodo positivo según la presente invención puede incluir litio en una concentración constante independientemente de la posición dentro de la partícula, o puede tener un gradiente de concentración que aumenta gradualmente desde la superficie de la partícula de material activo hasta el centro. Cuando el litio se distribuye en el material activo de electrodo positivo para tener un gradiente de concentración, el gradiente de concentración puede tener la forma de una función lineal o una función cuadrática que varía dependiendo del grosor de la partícula en una dirección desde el centro de la partícula de material activo hasta la superficie.

60 La concentración (contenido) de cada componente en el material activo de electrodo positivo puede medirse mediante diversos métodos de análisis de componentes conocidos en la técnica, por ejemplo, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), espectrometría de masas de iones secundarios con tiempo de vuelo (ToF-SIMS), y similares.

65

El material activo de electrodo positivo según la presente invención puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 3 μm a 50 μm , preferiblemente de 10 μm a 50 μm . Cuando el diámetro de partícula promedio (D_{50}) del material activo de electrodo positivo satisface el intervalo anterior, pueden implementarse un área de superficie específica apropiada y una densidad de mezcla de electrodo positivo apropiada. En este momento, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) del material activo de electrodo positivo se refiere a un diámetro de partícula al 50 % en una distribución de diámetro de partícula, y puede medirse, por ejemplo, mediante un método de difracción láser. Específicamente, las partículas de material activo de electrodo positivo se dispersan en un medio de dispersión, y luego se introducen en un dispositivo de medición del tamaño de partícula por difracción láser disponible comercialmente (por ejemplo, Microtrac MT 3000) para ser irradiadas con una onda ultrasónica de aproximadamente 28 kHz hasta una potencia de 60 W. Después de eso, puede medirse el diámetro de partícula al 50 % en la distribución de diámetro de partícula acumulada en volumen.

Método para preparar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto

A continuación, se describirá un método para preparar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto según la presente invención.

El método para preparar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto según la presente invención incluye (1) preparar una mezcla mezclando un precursor de cobalto que contiene sodio y calcio con una materia prima de litio, y (2) cocer la mezcla para preparar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.

En primer lugar, se prepara un precursor de cobalto que contiene sodio y calcio. En este momento, es preferible que el precursor de cobalto contenga sodio y calcio en una cantidad de 600 ppm o menos, preferiblemente de 50 ppm a 600 ppm, más preferiblemente de 50 ppm a 400 ppm basándose en el peso total del precursor de cobalto. Cuando el contenido de sodio y calcio en el precursor de cobalto satisface el intervalo anterior, puede obtenerse un material activo de electrodo positivo que tiene excelentes propiedades de ciclo a alta tensión.

Con el fin de preparar un precursor de cobalto que contenga sodio y calcio en el intervalo anterior, si es necesario, puede realizarse una etapa de medición del contenido de sodio y calcio en un precursor de cobalto antes de la formación de una mezcla. En este momento, el contenido de sodio y calcio en el precursor de cobalto puede medirse mediante diversos métodos de análisis de componentes conocidos en la técnica, y puede medirse, por ejemplo, mediante un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Al usar selectivamente un precursor de cobalto que contiene sodio y calcio en una cantidad de 600 ppm o menos durante la medición, es posible controlar el contenido de sodio y calcio en un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto finalmente preparado.

Mientras tanto, el precursor de cobalto puede ser, por ejemplo, un óxido, un hidróxido, un oxihidróxido, un haluro, un nitrato, un carbonato, un acetato, un oxalato, un citrato o un sulfato, y similares, conteniendo todos ellos cobalto, más específicamente $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, y similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

Cuando el precursor de cobalto se prepara tal como se describió anteriormente, el precursor de cobalto se mezcla con una materia prima de litio para preparar una mezcla. En este momento, el precursor de cobalto y la materia prima de litio se mezclan en una cantidad que satisface una razón estequiométrica.

La materia prima de litio puede ser, por ejemplo, un óxido, un hidróxido, un oxihidróxido, un haluro, un nitrato, un carbonato, un acetato, un oxalato, un citrato o un sulfato, y similares, conteniendo todos ellos litio, más específicamente Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi o $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$, y similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

Mientras tanto, la preparación de la mezcla puede incluir además, si es necesario, mezclar al menos una entre una materia prima de sodio y una materia prima de calcio adicionalmente. Es decir, en la mezcla puede incluirse además una materia prima de sodio y/o una materia prima de calcio. La etapa anterior es para controlar el contenido de sodio y calcio en un material activo de electrodo positivo finalmente preparado para que sea de 150 a 500 ppm mediante la introducción adicional de sodio y/o calcio en caso de que la cantidad de sodio y calcio contenidos en el precursor de cobalto no sea suficiente. En este momento, la materia prima de sodio y la materia prima de calcio se mezclan de manera que la cantidad total de sodio y calcio en un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto sea de 150 ppm a 500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.

En este momento, como materia prima de sodio, puede usarse un carbonato, una sal halogenada, un hidróxido, y similares, conteniendo todos ellos sodio. Específicamente, pueden usarse Na_2CO_3 , NaCl , NaOH , y similares. En este momento, como materia prima de calcio, puede usarse un carbonato, una sal halogenada, un hidróxido, y similares, conteniendo todos ellos calcio. Específicamente, pueden usarse CaCO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y similares.

Alternativamente, si es necesario, la mezcla puede incluir además una materia prima dopante que contenga el elemento M^2 . La materia prima del elemento dopante puede ser uno o más metales seleccionados del grupo que

consiste en Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca y Nb, o un óxido, un hidróxido, un oxihidróxido, un haluro, un nitrato, un carbonato, un acetato, un oxalato, un citrato o un sulfato, y similares, conteniendo todos ellos el mismo. Puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

5 Cuando la mezcla se prepara tal como se describió anteriormente, la mezcla se cuece para preparar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto en el que la cantidad total de sodio y calcio es de 150 ppm a 500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto. En este momento, la cocción puede realizarse en un intervalo de temperatura de 800 °C a 1200 °C, preferiblemente de 900 °C a 1100 °C, y puede realizarse en la atmósfera o en una atmósfera de oxígeno. Es preferible que la cocción se realice durante de 6 a 18 horas, preferiblemente de 8 a 12 horas.

Mientras tanto, si es necesario, puede realizarse además una etapa para formar una capa de recubrimiento sobre el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto preparado tal como se describió anteriormente.

15 La capa de recubrimiento puede formarse usando un método para formar una capa de recubrimiento bien conocido en la técnica, por ejemplo, un método de recubrimiento en húmedo, un método de recubrimiento en seco, un método de recubrimiento con plasma, deposición de capa atómica (ALD), o similares.

20 El método de recubrimiento en húmedo puede realizarse, por ejemplo, añadiendo un disolvente adecuado tal como etanol, agua, metanol, acetona, y similares a un óxido de litio y cobalto y una materia prima de recubrimiento, y mezclando la mezcla hasta que desaparezca el disolvente.

25 El método de recubrimiento en seco puede realizarse, por ejemplo, mezclando un óxido de litio y cobalto y una materia prima de recubrimiento en una fase sólida sin disolvente. Por ejemplo, puede usarse un método de mezclado con molinillo o un método de fusión mecánica.

30 Mientras tanto, la materia prima de recubrimiento puede ser un óxido, un hidróxido, un oxihidróxido, un carbonato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un acetato o un carboxilato, o una combinación de los mismos, incluyendo cada uno de ellos uno o más elementos (a continuación en el presente documento, denominados un "elemento de recubrimiento") seleccionados del grupo que consiste en Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si y S, por ejemplo, ZnO, Al₂O₃, Al(OH)₃, AlSO₄, AlCl₃, isopropóxido de Al, AlNO₃, TiO₂, WO₃, AlF₃, H₂BO₃, HBO₂, H₃BO₃, H₂B₄O₇, B₂O₃, C₆H₅B(OH)₂, (C₆H₅O)₃B, (CH₃(CH₂)₃O)₃B, C₃H₉B₃O₆, (C₃H₇O)₃B, Li₃WO₄, (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O, NH₄H₂PO₄, y similares, pero no se limita a los mismos.

35 Después de que la materia prima de recubrimiento se adhiera a la superficie del óxido de litio y cobalto a través del método mencionado anteriormente, puede formarse una capa de recubrimiento a través de un tratamiento térmico.

Electrodo positivo y batería secundaria de litio

40 A continuación, se describirá un electrodo positivo según la presente invención.

El material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la presente invención puede usarse de manera útil para fabricar un electrodo positivo para una batería secundaria.

45 Específicamente, un electrodo positivo para una batería secundaria según la presente invención incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo. En este momento, la capa de material activo de electrodo positivo incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención.

50 El electrodo positivo puede fabricarse según un método de fabricación típico de un electrodo positivo excepto porque se usa el material activo de electrodo positivo según la presente invención. Por ejemplo, el electrodo positivo puede fabricarse fabricando una mezcla de electrodo positivo disolviendo o dispersando componentes que constituyen una capa de material activo de electrodo positivo, que son un material activo de electrodo positivo, un material conductor y/o un aglutinante, en un disolvente, aplicando la mezcla de electrodo positivo sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado y luego prensado con rodillo. Alternativamente, el electrodo positivo puede fabricarse colando la mezcla de electrodo positivo sobre un soporte independiente y luego laminando una película desprendida del soporte sobre el colector de corriente de electrodo positivo.

60 En este momento, el colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en una batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable que tenga su superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata, y similares. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm, y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo positivo para mejorar la adhesión del material activo de electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en diversas formas, tales como una película, una lámina, 65 una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado y un cuerpo de material textil no tejido.

Sobre al menos una superficie del colector de corriente, se dispone una capa de material activo de electrodo positivo, que incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención, y cuando es necesario, incluye además opcionalmente al menos uno entre un material conductor y un aglutinante opcionalmente.

El material activo de electrodo positivo incluye el material activo de electrodo positivo anterior según la presente invención, es decir, un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto que contiene sodio y calcio en una cantidad de 150 ppm a 500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto y en el que el sodio y el calcio están incluidos en sitios de litio.

El contenido detallado del material activo de electrodo positivo según la presente invención es el mismo que el descrito anteriormente y, por tanto, se omitirá una descripción detallada del mismo.

En este momento, el material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80-99 % en peso, más específicamente del 85-98 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando se incluye en el intervalo de contenido anterior, pueden presentarse excelentes propiedades de capacidad.

El material conductor se usa para impartir conductividad a un electrodo, y puede usarse cualquier material conductor sin ninguna limitación particular siempre que tenga conductividad electrónica sin provocar ningún cambio químico en la constitución de una batería. Los ejemplos específicos del mismo pueden incluir grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; un material a base de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico y fibra de carbono; polvo metálico o fibra metálica, tal como cobre, níquel, aluminio y plata; una fibra corta monocristalina conductora, tal como una fibra corta monocristalina de óxido de zinc y una fibra corta monocristalina de titanato de potasio; un óxido metálico conductor, tal como óxido de titanio; o un polímero conductor, tal como un derivado de polifenileno, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El material conductor puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

Además, el aglutinante sirve para mejorar la unión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente. Los ejemplos específicos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), 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 basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

Mientras tanto, el disolvente usado en la preparación de la mezcla de electrodo positivo puede ser un disolvente comúnmente usado en la técnica. Por ejemplo, puede usarse dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, agua, y similares solos, o puede usarse una mezcla de los mismos. La cantidad de disolvente que va a usarse puede ajustarse apropiadamente teniendo en cuenta el grosor de aplicación, el rendimiento de preparación, la viscosidad, y similares de una suspensión.

A continuación, se describirá una batería secundaria según la presente invención.

La batería secundaria según la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto frente al electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito. En este momento, el electrodo positivo es el electrodo positivo descrito anteriormente según la presente invención.

Mientras tanto, la batería secundaria puede incluir además una carcasa de batería para alojar un conjunto de electrodos compuesto por el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, y un miembro de sellado para sellar la carcasa de batería, opcionalmente.

En la batería secundaria, el electrodo negativo incluye un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo.

El electrodo negativo puede fabricarse según un método de fabricación típico de un electrodo negativo conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo negativo puede fabricarse fabricando una mezcla de electrodo negativo disolviendo o dispersando componentes que constituyen una capa de material activo de electrodo negativo, que son un material activo de electrodo negativo, un material conductor y/o un aglutinante, en un disolvente, aplicando la mezcla de electrodo negativo sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, seguido de secado y luego prensado con rodillo.

El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable que tenga su superficie tratada con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, y similares. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y como en el caso del colector de corriente de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre una superficie del colector de corriente de electrodo negativo para mejorar la adhesión de un material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas, tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

Como material activo de electrodo negativo, puede usarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar de manera reversible el litio. Los ejemplos específicos del mismo pueden incluir un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizada y carbono amorfo; un compuesto metálico que puede formar una aleación con litio tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, una aleación de Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; un óxido metálico que puede estar dopado y no dopado con litio tal como SiO_v ($0 < v < 2$), SnO_2 , un óxido de vanadio y un óxido de litio y vanadio; o un material compuesto que incluye el compuesto metálico y el material carbonoso tal como un compuesto de Si-C o un compuesto de Sn-C, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, como material activo de electrodo negativo puede usarse una película delgada de litio metálico. Además, como material de carbono puede usarse tanto carbono de baja cristalinidad como carbono de alta cristalinidad. Los ejemplos típicos del carbono de baja cristalinidad pueden incluir carbono blando y carbono duro, y los ejemplos típicos del carbono de alta cristalinidad pueden incluir grafito natural o grafito artificial irregular, plano, escamoso, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono a base de brea de mesofase, una microesfera de mesocarbono, una brea de mesofase, y carbono sinterizado de alta temperatura tal como petróleo o un coque derivado de brea de hulla.

Además, el aglutinante y el material conductor pueden ser los mismos que los descritos anteriormente en la descripción del electrodo positivo.

Mientras tanto, en la batería secundaria, el separador sirve para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporcionar una ruta de movimiento para los iones de litio. Puede usarse cualquier separador sin ninguna limitación particular siempre que se use normalmente como separador en una batería secundaria. En particular, es preferible un separador que tenga una alta capacidad de retención de humedad para un electrolito, así como una baja resistencia al movimiento de los iones del electrolito. Específicamente, como separador, 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 tenga dos o más capas de los mismos. Además, como separador puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibra de vidrio que tiene un alto punto de fusión, o fibra de poli(tereftalato de etileno), y similares. Además, puede usarse un separador recubierto que incluya un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse en una estructura de una sola capa o de múltiples capas, selectivamente.

Mientras tanto, el electrolito puede ser un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito inorgánico sólido, un electrolito inorgánico de tipo masa fundida, y similares, que pueden usarse en la fabricación de una batería secundaria, pero no se limita a los mismos.

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

Como disolvente orgánico puede usarse cualquier disolvente orgánico sin ninguna limitación particular siempre que pueda servir como medio a través del cual puedan moverse los iones involucrados en una reacción electroquímica de la batería. Específicamente, como disolvente orgánico, 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; un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metiletilo (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 Ra-CN (donde Ra es un grupo hidrocabonado C2 a 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. Entre estos disolventes, es preferible un disolvente a base de carbonato, y es más preferible una mezcla de un carbonato cíclico (por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno) que tiene alta conductividad iónica y alta constante dieléctrica, 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, cuando el carbonato cíclico y el carbonato lineal se mezclan en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, el rendimiento del

electrolito puede ser excelente.

Como sal de litio puede usarse cualquier compuesto sin ninguna limitación particular siempre que pueda proporcionar los iones de litio usados en una batería secundaria de litio. Específicamente, como sal de litio 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 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. La sal de litio puede usarse en un intervalo de concentración de 0,1 M a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está en el intervalo anterior, el electrolito tiene una conductividad y una viscosidad adecuadas, mostrando de ese modo un rendimiento excelente, y los iones de litio pueden moverse eficazmente.

En el electrolito, con el fin de mejorar las propiedades de vida útil de una batería, suprimir la reducción de la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería, pueden incluirse, además de los componentes de electrolito anteriores, uno o más aditivos, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato de haloalqueno tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glilima, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenzeno, azufre, un colorante de quinona-imina, oxazolodiona N-sustituída, imidazolidina N,N-sustituída, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol o tricloruro de aluminio. En este momento, el aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total del electrolito.

Tal como se describió anteriormente, una batería secundaria que incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención tiene propiedades eléctricas y propiedades de almacenamiento a alta temperatura excelentes y, por tanto, puede aplicarse de manera útil a dispositivos portátiles tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil y una cámara digital, y a automóviles eléctricos tales como un vehículo eléctrico híbrido (HEV). Particularmente, la batería secundaria según la presente invención puede usarse como una batería de alta tensión de 4,45 V o superior.

Además, la batería secundaria según la presente invención puede usarse como una celda unitaria de un módulo de batería, y el módulo de batería puede aplicarse a un bloque de baterías. El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de energía de al menos un dispositivo de tamaño mediano y grande, tal como una herramienta eléctrica; coches eléctricos, incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido (HEV) y un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV); o un sistema de almacenamiento de energía.

Modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle ejemplos de la presente invención de modo que los expertos en la técnica puedan llevar a cabo fácilmente la presente invención.

Ejemplo 1

Se mezclaron 80,27 g de un precursor de cobalto Co_3O_4 que contenía sodio y calcio en una cantidad de 305 ppm basándose en el peso total del precursor de cobalto y 18,47 g de Li_2CO_3 (materia prima de litio), y luego se coció la mezcla durante 10 horas a 1050 °C para preparar un material activo de electrodo positivo de litio y cobalto. La cantidad total de sodio y calcio en el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto preparado fue de 250 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.

Ejemplo 2

Con 80,27 g de un precursor de cobalto Co_3O_4 que contenía sodio y calcio en una cantidad de 120 ppm basándose en el peso total del precursor de cobalto y 18,47 g de Li_2CO_3 (materia prima de litio), se mezclaron adicionalmente 23 mg de carbonato de sodio y 12,5 mg de carbonato de calcio, y luego se coció la mezcla durante 10 horas a 1050 °C para preparar un material activo de electrodo positivo de litio y cobalto. El contenido de sodio y calcio introducidos adicionalmente fue respectivamente de aproximadamente 120 ppm y 60 ppm basándose en el peso total del precursor de cobalto, y fue respectivamente de aproximadamente 100 ppm y 50 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto. La cantidad total de sodio y calcio en el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto preparado fue de 250 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.

Ejemplo 3

Se mezclaron 80,27 g de un precursor de cobalto Co_3O_4 que contenía sodio y calcio en una cantidad de 183 ppm basándose en el peso total del precursor de cobalto y 18,47 g de Li_2CO_3 (materia prima de litio), y luego se coció la mezcla durante 10 horas a 1050 °C para preparar un material activo de electrodo positivo de litio y cobalto. La cantidad total de sodio y calcio en el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto preparado fue de 150 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.

Ejemplo 4

Con 80,27 g de un precursor de cobalto Co_3O_4 que contenía sodio y calcio en una cantidad de 365 ppm basándose en el peso total del precursor de cobalto y 18,47 g de Li_2CO_3 (materia prima de litio), se mezclaron adicionalmente 0,5 mg de carbonato de sodio y 1 mg de carbonato de calcio, y luego se coció la mezcla durante 10 horas a 1050 °C para preparar un material activo de electrodo positivo de litio y cobalto. En este momento, el contenido de sodio y calcio introducidos adicionalmente fue respectivamente de aproximadamente 122 ppm y 122 ppm basándose en el peso total del precursor de cobalto, y fue respectivamente de aproximadamente 100 ppm y 100 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto. La cantidad total de sodio y calcio en el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto preparado fue de 500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un material activo de electrodo positivo de litio y cobalto de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un precursor de cobalto Co_3O_4 que contenía sodio y calcio en una cantidad de 120 ppm basándose en el peso total del precursor de cobalto. La cantidad total de sodio y calcio en el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto preparado fue de 100 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de litio y cobalto de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un precursor de cobalto Co_3O_4 que contenía sodio y calcio en una cantidad de 720 ppm basándose en el peso total del precursor de cobalto. La cantidad total de sodio y calcio en el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto preparado fue de 600 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.

Ejemplo experimental 1

Se usó el material activo de electrodo positivo preparado respectivamente en los ejemplos 1-4 y los ejemplos comparativos 1 y 2 para fabricar baterías secundarias de litio.

Específicamente, se mezclaron los materiales activos de electrodo positivo preparados respectivamente en los ejemplos 1-4 y los ejemplos comparativos 1 y 2, negro de carbono como material conductor y PVdF como aglutinante en N-metilpirrolidona, que es un disolvente, en una razón en peso de 96:2:2 para preparar mezclas de electrodo positivo (viscosidad: 5000 mPa·s), y se aplicaron las mezclas sobre colectores de corriente de aluminio, se secaron y se prensaron con rodillo para fabricar electrodos positivos.

Además, se usó un electrodo de metal de litio como electrodo negativo.

Se interpuso un separador de polietileno poroso entre cada uno de los electrodos positivos y el electrodo negativo que se prepararon tal como se describió anteriormente para preparar conjuntos de electrodos, y luego se colocó cada conjunto de electrodos dentro de una carcasa de batería. Después de eso, se inyectó un electrolito en cada una de las carcasas para fabricar celdas de tipo botón. En este momento, se preparó el electrolito disolviendo hexafluorofosfato de litio que tenía una concentración de 1,0 M en un disolvente orgánico en el que se mezclaron carbonato de etileno/carbonato de dimetilo/carbonato de etilmetilo en una razón en volumen de 3:4:3.

Se cargó la batería secundaria de litio fabricada tal como se describió anteriormente a 25 °C hasta 4,5 V, y luego se cargó/descargó en condiciones de 0,5 C/1,0 C para medir una tasa de retención de capacidad [%] durante 50 ciclos. Los resultados de la medición se muestran en la figura 1.

Tal como se muestra en la figura 1, en el caso de las baterías fabricadas respectivamente usando los materiales activos de electrodo positivo de cada uno de los ejemplos 1-4, presentaron una tasa de retención de capacidad del 95 % o superior incluso después de 50 ciclos. Sin embargo, en el caso de las baterías fabricadas respectivamente usando los materiales activos de electrodo positivo de cada uno de los ejemplos comparativos 1 y 2, la tasa de retención de capacidad de las mismas se redujo significativamente después de 30 ciclos.

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto que comprende sodio y calcio,
 5 en el que la cantidad total de sodio y calcio es de 150 ppm a 500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto, y
 en el que el sodio y el calcio están incluidos en sitios de litio.
- 10 2. Material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto está representado por la fórmula 1 a continuación:
 [Fórmula 1]
 15 $Li_{1-x}M^1_xCo_{1-y}M^2_yO_2$
 en la fórmula 1, M¹ incluye Na y Ca, M² es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca y Nb, y $0 < x \leq 0,1$ y $0 \leq y \leq 0,2$.
- 20 3. Método para preparar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto, comprendiendo el método:
 preparar una mezcla mezclando un precursor de cobalto que contiene sodio y calcio y que tiene una
 25 cantidad total de sodio y calcio de 600 ppm o menos con una materia prima de litio; y
 cocer la mezcla para preparar un material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto en el que la cantidad total de sodio y calcio es de 150 ppm a 500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.
- 30 4. Método según la reivindicación 3, que comprende además medir el contenido de sodio y calcio en el precursor de cobalto antes de la preparación de la mezcla.
5. Método según la reivindicación 3, en el que la preparación de la mezcla comprende además mezclar al
 35 menos una entre una materia prima de sodio y una materia prima de calcio adicionalmente.
6. Método según la reivindicación 5, en el que la materia prima de sodio y la materia prima de calcio se
 mezclan de manera que la cantidad total de sodio y calcio en un material activo de electrodo positivo a base
 40 de litio y cobalto es de 150 ppm a 500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo a base de litio y cobalto.
7. Electrodo positivo que comprende el material activo de electrodo positivo según una cualquiera de las
 reivindicaciones 1 ó 2.
8. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo según la reivindicación 7.
- 45 9. Batería secundaria de litio según la reivindicación 8, en la que la tensión de accionamiento de la batería secundaria de litio es de 4,45 V o superior.

FIG. 1

