

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 401**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 4/485** (2010.01)  
**H01M 4/525** (2010.01)  
**H01M 4/505** (2010.01)  
**H01M 4/131** (2010.01)  
**H01M 4/1391** (2010.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2017 PCT/KR2017/010966**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2018 WO18066928**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2017 E 17858722 (6)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024 EP 3514864**

54 Título: **Material activo de cátodo para batería secundaria y batería secundaria que comprende el mismo**

30 Prioridad:

**05.10.2016 KR 20160128582**  
**28.09.2017 KR 20170125953**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.09.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PARK, EUN KYUNG;**  
**JANG, MIN CHUL;**  
**CHUNG, CHAN YEUP;**  
**SUNG, DA YOUNG y**  
**PARK, CHANG HUN**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 2 979 401 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 cátodo para batería secundaria y batería secundaria que comprende el mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, que puede mejorar la densidad de energía de un electrodo y las características de vida útil de una batería y puede impedir una reacción de oxidación/reducción bloqueando el movimiento de electrones en una interfase entre un material activo y una disolución de electrolito mediante una capa de recubrimiento que rodea la superficie de las partículas y que tiene conductividad de iones de litio, y a una batería secundaria que incluye el mismo.

**Antecedentes de la técnica**

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

20 Sin embargo, las baterías secundarias de litio tienen una limitación porque la vida útil disminuye rápidamente a medida que se repiten la carga y descarga, y la limitación es más grave en una batería de larga duración o de alta tensión. Específicamente, con respecto a un óxido metálico compuesto de litio a base de  $\text{LiMeO}_2$  (donde Me es al menos uno de manganeso (Mn), níquel (Ni) y cobalto (Co)) como material activo de electrodo positivo para una batería de alta tensión, se produce la degradación de un electrodo positivo debido a una reacción de oxidación/reducción en una interfase entre un material activo y una disolución de electrolito o disolución del elemento metálico (Me) a una alta tensión de 4 V (frente a  $\text{Li/Li}^+$ ) o más.

Con el fin de abordar la limitación, se propuso un método de recubrimiento de la superficie del material activo de electrodo positivo con un material inorgánico, tal como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{AlPO}_4$ . Sin embargo, puesto que estos materiales inorgánicos no tenían conductividad de iones de litio y estaban recubiertos sobre la superficie de las partículas en un estado cristalino, fue difícil recubrir uniformemente todo el material activo con los materiales inorgánicos y, como resultado, fue difícil bloquear suficientemente el contacto entre el material activo de electrodo positivo y la disolución de electrolito.

35 Por tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar un material activo de electrodo positivo que pueda mejorar el rendimiento de la batería secundaria de litio al mismo tiempo que aborda la limitación.

Choi *et al.* prepararon una película delgada de electrolito vítreo de oxinitruro de litio y fósforo recubierta sobre un cátodo de material compuesto de óxido de litio y cobalto por medio de un método de pulverización catódica con magnetron de radiofrecuencia e investigaron el efecto de la capa de recubrimiento de oxinitruro de litio y fósforo sobre el rendimiento electroquímico y la estabilidad térmica del cátodo de óxido de litio y cobalto (Journal of Power Sources, 2010, 195(24), págs. 8317-8321).

45 El documento US 2014/106186 A1 describe una batería de iones de litio que tiene un cátodo que incluye un compuesto que contiene litio, manganeso, níquel y oxígeno.

El documento JP 2006-318815 A describe un material de cátodo para una batería de iones de litio de electrolito no acuoso que se compone de partículas secundarias que tienen un compuesto de litio que no contiene un metal de transición y una partícula de óxido de litio y metal de transición y en el que el número de moles de litio en las partículas secundarias es mayor que el número de moles del metal de transición.

Holzwarth *et al.* notificaron un estudio de miembros cristalinos de la familia de LiPON, incluyendo tanto materiales conocidos como predichos, y predijeron estructuras de cadena de fosfonitrato estables/metaestables que tienen la estequiometría  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  (presentación citada como el documento XP05500760 durante la tramitación de esta patente y que está disponible para descargar en <https://users.wfu.edu/natalie/presentations/aps2010.pdf>).

**Divulgación de la invención****Problema técnico**

60 Un aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, que puede mejorar la densidad de energía de un electrodo y las características de duración de una batería y puede impedir una reacción de oxidación/reducción bloqueando el movimiento de electrones en una interfase entre un material activo y una disolución de electrolito mediante una capa de recubrimiento que rodea la superficie de las partículas y que tiene conductividad de iones de litio, y un método de preparación del mismo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria y una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo.

**Solución técnica**

5 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que incluye: un núcleo que incluye un óxido metálico compuesto de litio; y una capa de recubrimiento con conformación de película dispuesta para rodear el núcleo,

10 en el que la capa de recubrimiento incluye al menos un compuesto conductor de iones de litio que tiene un ancho de banda prohibida de 5,5 eV a 10 eV, el grosor (d) de la capa de recubrimiento satisface  $X < d \leq 100X$ , donde X es una distancia máxima a la que los electrones son capaces de atravesar la capa de recubrimiento mediante un campo eléctrico de ruptura dieléctrica ( $F_b$ ) cuando se carga a una tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio, en el que X se determina mediante la ecuación 1, en el que d es menor de 500 nm, y

15 el compuesto conductor de iones de litio incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en  $LiBH_4$ ,  $LiBH_4-LiI$  y  $Li_2NH$ :

[Ecuación 1]

20 
$$X = V / F_b$$

en el que, en la ecuación 1, V es la tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio y  $F_b$  es un valor de campo eléctrico de ruptura dieléctrica calculado mediante la ecuación 2, y

25 [Ecuación 2]

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{max}})$$

30 en el que, en la ecuación 2,  $E_g$  es un ancho de banda prohibida y  $\omega_{max}$  es una frecuencia fonónica máxima.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente para una batería secundaria que incluye formar una capa de recubrimiento con conformación de película sobre un núcleo que incluye un óxido metálico compuesto de litio a un grosor (d) que satisface  $X < d \leq 100X$ , donde X es el mismo que se ha definido anteriormente, en el que el grosor (d) de la capa de recubrimiento con conformación de película es menor de 500 nm, y el compuesto conductor de iones de litio incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en  $LiBH_4$ ,  $LiBH_4-LiI$  y  $Li_2NH$ .

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

Los detalles de otras realizaciones de la presente invención se incluyen en la siguiente descripción detallada.

**Efectos ventajosos**

45 En un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la presente invención, se suprime una reacción de oxidación/reducción bloqueando el movimiento de electrones en una interfase entre un material activo y una disolución de electrolito mediante una capa de recubrimiento con conformación de película que rodea la superficie de las partículas y tiene conductividad de iones de litio y, como resultado, el material activo de electrodo positivo puede mejorar la densidad de energía de un electrodo y las características de duración de una batería.

**Breve descripción de los dibujos**

55 Los siguientes dibujos adjuntos a la memoria descriptiva ilustran ejemplos preferidos de la presente invención a modo de ejemplo, y sirven para permitir que los conceptos técnicos de la presente invención se entiendan adicionalmente junto con la descripción detallada de la invención facilitada a continuación y, por tanto, la presente invención no debe interpretarse sólo con los objetos en tales dibujos.

60 La figura 1 es un gráfico que ilustra campos eléctricos de ruptura de diversos compuestos conductores de iones de litio; y

la figura 2 es un gráfico que ilustra grosores de recubrimiento mínimos durante la formación de capas de recubrimiento usando diversos compuestos conductores de iones de litio.

**Modo de llevar a cabo la invención**

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención con más detalle para permitir una comprensión más clara de la presente invención.

5 Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán como el significado definido en los diccionarios de uso común. Se entenderá además que las expresiones o los términos deben interpretarse como que tienen un significado que concuerda con su significado 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 los términos para explicar de la mejor manera la invención.

10 Normalmente, con el fin de suprimir una reacción en una interfase entre un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria y una disolución de electrolito, se ha probado un método de formación de una capa de recubrimiento sobre una superficie del material activo de electrodo positivo. Sin embargo, puesto que un material de recubrimiento convencional usado en la formación de la capa de recubrimiento no tiene conductividad de iones de litio y no rodea toda la superficie del material activo de electrodo positivo, la capa de recubrimiento puede no suprimir suficientemente una reacción de oxidación/reducción entre el material activo de electrodo positivo y la disolución de electrolito. Además, puesto que la capa de recubrimiento actúa como una resistencia a medida que aumenta su grosor, existe la necesidad de optimizar el grosor.

15 En la presente invención, el contacto en la interfase entre el material activo y la disolución de electrolito puede bloquearse formando una capa de recubrimiento encapsulada con conformación de película que rodea toda la superficie del material activo en lugar de los límites de grano. Además, puesto que la capa de recubrimiento se forma usando un compuesto que tiene conductividad de iones de litio, puede ser posible el movimiento de iones de litio desde la disolución de electrolito en la capa de recubrimiento. Además, cuanto mayor es el ancho de banda prohibida y la frecuencia fonónica máxima, mayor es el campo eléctrico ( $F_b$ ) cuando se produce ruptura dieléctrica y, por tanto, puede reducirse el grosor de la capa de recubrimiento para bloquear el movimiento de electrones. Por tanto, después de calcular los anchos de banda prohibida de los materiales de recubrimiento a través de la simulación de química computacional, se predice un campo eléctrico de ruptura analizando la frecuencia de corte fonónica máxima, y se determina a partir de la misma un grosor de recubrimiento mínimo, en el que no se produce ruptura dieléctrica en condiciones de carga y descarga. Por consiguiente, la reacción de oxidación/reducción en la interfase entre el material activo de electrodo positivo y la disolución de electrolito puede suprimirse impidiendo la ruptura debida al efecto de tunelización de electrones.

20 Específicamente, un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, según una realización de la presente invención, incluye:

un núcleo que incluye un óxido metálico compuesto de litio; y

40 una capa de recubrimiento con conformación de película dispuesta para rodear el núcleo,

en el que la capa de recubrimiento incluye al menos un compuesto conductor de iones de litio que tiene un ancho de banda prohibida de 5,5 eV a 10 eV, y tiene un grosor ( $d$ ) que satisface  $X < d \leq 100X$ , donde  $X$  es una distancia máxima a la que los electrones pueden atravesar la capa de recubrimiento mediante un campo eléctrico de ruptura dieléctrica ( $F_b$ ) cuando se carga a una tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio, y una distancia mínima para impedir el movimiento de electrones en la capa de recubrimiento, en el que  $X$  se determina mediante la ecuación 1, en el que el grosor ( $d$ ) es menor de 500 nm, y

50 el compuesto conductor de iones de litio incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en  $LiBH_4$ ,  $LiBH_4-LiI$  y  $Li_2NH$ :

[Ecuación 1]

$$X = V / F_b$$

55 En la ecuación 1,  $V$  es la tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio y  $F_b$  es un valor de campo eléctrico de ruptura dieléctrica calculado mediante la ecuación 2 a continuación, y

[Ecuación 2]

$$60 F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{max}})$$

en la ecuación 2,  $E_g$  es un ancho de banda prohibida y  $\omega_{max}$  es la frecuencia fonónica máxima.

En el material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la realización de la presente invención, la capa de recubrimiento tiene un ancho de banda prohibida de 5,5 eV a 10 eV e incluye al menos un compuesto que tiene conductividad de iones de litio seleccionado de  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  y  $\text{Li}_2\text{NH}$ .

5 El ancho de banda prohibida está determinado por la estructura cristalina del compuesto, en el que cuanto mayor es el ancho de banda prohibida, mayor es la resistencia a la transferencia de electrones y, por tanto, puede reducirse el grosor de la capa de recubrimiento. Sin embargo, puesto que disminuye excesivamente el grosor de la capa de recubrimiento cuando el ancho de banda prohibida es excesivamente grande, es difícil un recubrimiento uniforme y, por tanto, existe la preocupación de que el material activo y el electrolito puedan estar en contacto entre sí. Además, puesto que aumenta excesivamente el grosor de la capa de recubrimiento cuando el ancho de banda prohibida es excesivamente pequeño, la propia capa de recubrimiento puede actuar como una resistencia durante el movimiento de iones de litio. Por consiguiente, para bloquear el movimiento de electrones con un grosor mínimo sin reducir la movilidad de iones de litio, el compuesto conductor de iones de litio puede tener específicamente un ancho de banda prohibida de 5,5 eV a 10 eV, particularmente de 5,8 eV a 10 eV, y más particularmente de 6 eV a 10 eV.

15 En la presente invención, después de optimizarse una estructura de un compuesto objetivo de medición mediante aproximación de gradiente generalizado (AGG) basándose en la teoría del funcional de la densidad (TFD) (AGG-TDF(PBEsol)), puede calcularse el ancho de banda prohibida usando un programa de medición de ancho de banda prohibida, específicamente, GW o HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof).

20 Además, como compuesto capaz de conducir iones de litio en condiciones que satisfacen las condiciones de ancho de banda prohibida descritas anteriormente, el compuesto conductor de iones de litio puede tener específicamente una conductividad de iones de litio de  $1 \times 10^{-8}$  S/cm a  $1 \times 10^{-2}$  S/cm a 25 °C. Específicamente, el compuesto conductor de iones de litio comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  y  $\text{Li}_2\text{NH}$ , teniendo en cuenta una mejora significativa debido a la formación de la capa de recubrimiento del compuesto conductor de iones de litio. Puesto que no es necesario un proceso de sinterización a alta temperatura para estos compuestos durante la preparación del material activo, el proceso es simple y no existe preocupación acerca de la aparición de una reacción secundaria debida a la sinterización a alta temperatura. Además, la conductividad iónica es menor que la de un compuesto conductor de iones de litio a base de óxido convencional, pero es más ventajoso en cuanto a densidad de energía de la batería porque puede reducirse el grosor de la capa de recubrimiento y la densidad es baja.

35 Además, la densidad del compuesto conductor de iones de litio puede afectar a la densidad de energía del material activo. Por consiguiente, teniendo en cuenta la mejora significativa debida a la formación de la capa de recubrimiento, el compuesto conductor de iones de litio puede tener una densidad de 0,5 g/cm<sup>3</sup> o más, por ejemplo, de 0,5 g/cm<sup>3</sup> o más hasta 2,5 g/cm<sup>3</sup> o menos, que es menor que la densidad de un compuesto conductor de iones de litio a base de óxido típico, en condiciones que satisfacen las condiciones de ancho de banda prohibida y de conducción de iones descritas anteriormente. Por tanto, puesto que el compuesto conductor de iones de litio tiene baja densidad, es más ventajoso en cuanto a la densidad de energía de la batería en comparación con el compuesto conductor de iones de litio a base de óxido.

45 Entre los compuestos conductores de iones de litio descritos anteriormente, teniendo en cuenta una excelente conductividad de iones de litio y la supresión de la reacción de oxidación/reducción en la interfase con la disolución de electrolito debido a la formación de la capa de recubrimiento, el compuesto conductor de iones de litio puede tener un ancho de banda prohibida de 8 eV a 10 eV y una densidad de 0,5 g/cm<sup>3</sup> a 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

50 En la presente invención, pueden lograrse el ancho de banda prohibida, la conductividad iónica y la densidad del compuesto conductor de iones de litio descrito anteriormente controlando los componentes que constituyen el compuesto conductor de iones de litio, la razón de contenido y la estructura cristalina.

55 Además, el grosor (d) de la capa de recubrimiento que incluye el compuesto conductor de iones de litio descrito anteriormente puede satisfacer  $X < d \leq 100X$ . En este caso, X es una distancia máxima a la que los electrones pueden atravesar la capa de recubrimiento mediante un campo eléctrico de ruptura dieléctrica cuando se carga a una tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio, en el que indica un límite de distancia mínima para impedir el movimiento de electrones en la capa de recubrimiento a la misma tensión. X puede determinarse mediante la ecuación 1 a continuación:

[Ecuación 1]

60 
$$X = V/F_b$$

en la ecuación 1, V es la tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio y  $F_b$  es un valor de campo eléctrico de ruptura dieléctrica calculado mediante la ecuación 2 a continuación,

65 [Ecuación 2]

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

en la ecuación 2,  $E_g$  es un ancho de banda prohibida y  $\omega_{\max}$  es la frecuencia fonónica máxima.

Específicamente, el grosor (d) puede satisfacer  $X < d < X_b$  (donde  $X_b$  es el grosor de la capa de recubrimiento cuando la resistencia de masa de la capa de recubrimiento calculada mediante la siguiente ecuación 3 es de  $10 \Omega$ ).

[Ecuación 3]

Resistencia de masa de la capa de recubrimiento = conductividad de iones de litio del compuesto conductor de iones de litio x el grosor de la capa de recubrimiento

Si la resistencia de masa de la capa de recubrimiento es de  $10 \Omega$  o más, no es deseable porque las características de salida durante el funcionamiento de una celda son bajas debido a la gran resistencia.

A este respecto, la figura 1 es un gráfico que ilustra los campos eléctricos de ruptura de diversos compuestos conductores de iones de litio que pueden usarse en la presente invención, y la figura 2 es un gráfico que ilustra los grosores de recubrimiento mínimos durante la formación de capas de recubrimiento sobre núcleos que incluyen un óxido metálico compuesto de litio,  $\text{LiCoO}_2$ , usando diversos compuestos conductores de iones de litio. En este caso, se cargaron baterías que incluían, cada una, el material activo de electrodo positivo, a 4,25 V, el ancho de banda prohibida es un valor (unidad de eV) calculado usando un programa de medición de ancho de banda prohibida después de optimizarse la estructura del compuesto conductor de iones de litio correspondiente mediante aproximación de gradiente generalizado basándose en la teoría del funcional de la densidad (AGG-TDF), y la frecuencia fonónica es un valor (unidad = THz) calculado usando la teoría perturbacional del funcional de densidad (TPFD) y el desplazamiento finito implementados en el código Phonopy.

El grosor de la capa de recubrimiento calculado mediante las ecuaciones 1 y 2 puede ser menor de 500 nm, particularmente de 300 nm o menos, y más particularmente en un intervalo de 1 nm a 100 nm.

Cuando la capa de recubrimiento tiene el grosor descrito anteriormente, puede impedirse la ruptura debida al efecto de tunelización de electrones mientras se minimiza la resistencia de la propia capa de recubrimiento y, por consiguiente, puede suprimirse la reacción de oxidación/reducción en la interfase entre el material activo y la disolución de electrolito.

En la presente invención, el grosor de la capa de recubrimiento indica un grosor promedio y puede medirse mediante análisis de sección de partículas usando un haz de iones forzado (HIF).

A este respecto, la figura 1 es un gráfico que ilustra los campos eléctricos de ruptura de diversos compuestos conductores de iones de litio que pueden usarse en la presente invención, y la figura 2 es un gráfico que ilustra los grosores de recubrimiento mínimos durante la formación de capas de recubrimiento sobre núcleos que incluyen un óxido metálico compuesto de litio,  $\text{LiCoO}_2$ , usando diversos compuestos conductores de iones de litio. En este caso, se cargan baterías que incluyen, cada una, el material activo de electrodo positivo, a 4,25 V, el ancho de banda prohibida es un valor (unidad de eV) calculado mediante el uso de un programa de medición de ancho de banda prohibida después de optimizarse una estructura del compuesto conductor de iones de litio correspondiente mediante una aproximación de gradiente generalizado basándose en la teoría del funcional de la densidad (AGG-TDF), y la frecuencia fonónica es un valor (unidad = THz) calculado mediante el uso de la teoría perturbacional de funcional de densidad (TPFD) y el desplazamiento finito implementados en el código Phonopy. En un caso en el que el grosor de la capa de recubrimiento calculado mediante las ecuaciones 1 y 2 es menor que el grosor de recubrimiento mínimo ilustrado en la figura 2, puede producirse la ruptura dieléctrica del material activo de electrodo positivo debido al efecto de tunelización de electrones.

En el material activo de electrodo positivo según la realización de la presente invención, el núcleo puede ser una estructura primaria particulada única que incluye el óxido metálico compuesto de litio, o una estructura secundaria formada mediante la aglomeración de dos o más estructuras primarias particuladas.

En la presente invención, la expresión "estructura primaria" indica una estructura de partícula única, y la expresión "estructura secundaria" indica un agregado en el que las estructuras primarias se aglomeran entre sí mediante unión física o química entre las estructuras primarias sin un proceso de aglomeración o ensamblaje intencionado para las estructuras primarias que constituyen la estructura secundaria.

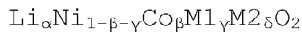
El óxido metálico compuesto de litio es un compuesto (compuesto de intercalación litiado) capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en el que puede incluirse específicamente un óxido metálico compuesto de litio que incluye litio y al menos un metal, tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio.

Específicamente, el óxido metálico compuesto de litio puede incluir óxido a base de litio y manganeso (por ejemplo,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_4$ , etc.), óxido a base de litio y cobalto (por ejemplo,  $\text{LiCoO}_2$ , etc.), óxido a base de litio y níquel (por ejemplo,  $\text{LiNiO}_2$ , etc.), óxido a base de litio, níquel y manganeso (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-h}\text{Mn}_h\text{O}_2$  (donde  $0 < h < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-i}\text{Ni}_i\text{O}_4$  (donde  $0 < i < 2$ ), etc.), óxido a base de litio, níquel y cobalto (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-j}\text{Co}_j\text{O}_2$  (donde  $0 < j < 1$ ), óxido a base de litio, manganeso y cobalto (por ejemplo,  $\text{LiCo}_{1-k}\text{Mn}_k\text{O}_2$  (donde  $0 < k < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-l}\text{Co}_l\text{O}_4$  (donde  $0 < l < 2$ ), etc.), óxido a base de litio, níquel, manganeso y cobalto (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_p)\text{O}_2$  (donde  $0 < m < 1$ ,  $0 < n < 1$ ,  $0 < p < 1$  y  $m+n+p=1$ ) o  $\text{Li}(\text{Ni}_q\text{Co}_r\text{Mn}_s)\text{O}_4$  (donde  $0 < q < 2$ ,  $0 < r < 2$ ,  $0 < s < 2$  y  $q+r+s=2$ ), etc.), u óxido de litio, níquel, cobalto y metal (Me) (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni})_t\text{Co}_u\text{Mn}_v\text{M}_w\text{O}_2$  (donde Me incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aluminio (Al), cobre (Cu), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), zirconio (Zr), zinc (Zn), tántalo (Ta), niobio (Nb), magnesio (Mg), boro (B), wolframio (W) y molibdeno (Mo), y t, u, v y w son fracciones atómicas de cada elemento independiente, en el que  $0 < t < 1$ ,  $0 < u < 1$ ,  $0 < v < 1$ ,  $0 < w < 1$  y  $t+u+v+w=1$ ), etc.), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

Además, al menos un elemento metálico distinto del litio en el óxido metálico compuesto de litio puede doparse con al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, In, Ta, itrio (Y), lantano (La), estroncio (Sr), Ga, escandio (Sc), gadolinio (Gd), samario (Sm), calcio (Ca), cerio (Ce), Nb, Mg, B, W y Mo. Por tanto, en un caso en el que el óxido metálico compuesto de litio con defectos de litio se dopa adicionalmente con el elemento metálico descrito anteriormente, puede mejorarse la estabilidad estructural del material activo de electrodo positivo y, como resultado, pueden mejorarse las características de salida de la batería. En este caso, la cantidad del elemento dopante incluido en el óxido metálico compuesto de litio puede ajustarse apropiadamente dentro de un intervalo que no degrade las características del material activo de electrodo positivo, y puede ser específicamente del 0,02 % at. o menos.

Específicamente, en el material activo de electrodo positivo según la realización de la presente invención, el óxido metálico compuesto de litio puede incluir un compuesto de la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



en la fórmula 1, M1 incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al y manganeso (Mn), y M2 incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, W y Mo, pero M1 y M2 son elementos diferentes entre sí, en la que  $1,0 \leq \alpha \leq 1,5$ ,  $0 < \beta \leq 0,5$ ,  $0 < \gamma \leq 0,5$ ,  $0 \leq \delta \leq 0,02$  y  $0 < \beta + \gamma \leq 0,4$ , por ejemplo,  $1,0 \leq \alpha \leq 1,2$ ,  $0 < \beta \leq 0,5$ ,  $0 < \gamma \leq 0,5$ ,  $0,0005 \leq \delta \leq 0,02$  y  $0 < \beta + \gamma \leq 0,4$ . En este caso,  $\alpha$  es un valor cuando no está cargado, y la composición de la fórmula 1 es un valor promedio.

Entre estos materiales, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y la estabilidad de la batería, el óxido metálico compuesto de litio puede incluir  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$  o  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ ), u óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ , etc.) y, teniendo en cuenta una mejora significativa debida al control del tipo y la razón de contenido de los elementos que constituyen el óxido metálico compuesto de litio, el óxido metálico compuesto de litio puede incluir  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$  o  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ .

En el núcleo, la estructura primaria que incluye el óxido metálico compuesto de litio puede tener un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de 50 nm a 1.000 nm, por ejemplo 100 nm a 500 nm. Cuando el diámetro de partícula promedio de la estructura primaria es menor de 50 nm, la dispersabilidad puede ser baja debido a la fuerte cohesión entre las estructuras primarias, y puede ser difícil incluir el compuesto conductor de iones de litio en una interfase entre las estructuras primarias durante la preparación del material activo. Además, cuando el diámetro de partícula promedio de la estructura primaria es mayor de 1.000 nm, la dispersabilidad de la propia estructura primaria puede ser baja, y los poros en la estructura pueden ampliarse excesivamente durante la formación de la estructura secundaria.

Además, el material activo de electrodo positivo que incluye la estructura secundaria formada mediante la aglomeración de las estructuras primarias descritas anteriormente puede tener un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de 1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$  teniendo en cuenta el área de superficie específica y la densidad de la mezcla de material de electrodo positivo. En un caso en el que el diámetro de partícula promedio del material activo de electrodo positivo es menor de 1  $\mu\text{m}$ , existe la preocupación de que pueda reducirse la dispersabilidad en la mezcla de material de electrodo positivo debido a la aglomeración del material activo de electrodo positivo y, en un caso en el que el diámetro de partícula promedio del material activo de electrodo positivo es mayor de 20  $\mu\text{m}$ , existe la preocupación de que puedan reducirse la resistencia mecánica y el área de superficie específica del material activo de electrodo positivo. Además, el material activo de electrodo positivo puede tener un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de 1  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$  teniendo en cuenta la mejora significativa en las características de capacidad de tasa y de capacidad inicial de la batería debido al control del diámetro de partícula del material activo de electrodo positivo.

En la presente invención, los diámetros de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de la estructura primaria y la estructura secundaria del material activo de electrodo positivo pueden definirse, cada uno, como un diámetro de partícula al 50 % en una distribución acumulada de diámetro de partícula. En la presente invención, los diámetros de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de la estructura primaria y la estructura secundaria, por ejemplo, pueden medirse usando un método de difracción láser. Específicamente, con respecto al diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) del material activo de electrodo positivo, después de dispersarse partículas del material activo de electrodo positivo en un medio de dispersión, se introduce el medio de dispersión en un instrumento de medición del tamaño de partícula por difracción láser comercial (por ejemplo, Microtrac MT 3000) y se irradia con ondas ultrasónicas que tienen una frecuencia de aproximadamente 28 kHz y una salida de 60 W, y el diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) puede calcularse entonces al 50 % en una distribución acumulativa de diámetro de partícula del instrumento de medición.

Además, el material activo de electrodo positivo según la realización de la presente invención puede incluir además poros dispuestos en un espacio de aire entre las estructuras primarias en la estructura secundaria. Los poros pueden facilitar la penetración de la disolución de electrolito en el material activo para aumentar la interfase de contacto entre el material activo y la disolución de electrolito y, como resultado, los poros pueden mejorar adicionalmente las características de la batería facilitando el movimiento de iones de litio desde la disolución de electrolito en el material activo. Específicamente, el material activo de electrodo positivo puede tener una porosidad del 1 % vol. al 10 % vol., por ejemplo, del 1 % vol. al 5 % vol., basado en un volumen total del material activo de electrodo positivo.

En la presente invención, puede medirse la porosidad del material activo de electrodo positivo usando un método de medición de distribución de poros tal como porosimetría, tal como porosimetría de mercurio, o un método de adsorción de gas tal como un método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Además, el material activo de electrodo positivo según la realización de la presente invención puede tener un área de superficie específica BET de 0,5 m<sup>2</sup>/g a 1,9 m<sup>2</sup>/g. En un caso en el que el área de superficie específica BET del material activo de electrodo positivo es mayor de 1,9 m<sup>2</sup>/g, puede reducirse la dispersión del material activo de electrodo positivo en una capa de material activo y puede aumentar la resistencia en un electrodo debido a la aglomeración del material activo de electrodo positivo, y, en un caso en el que el área de superficie específica BET es menor de 0,5 m<sup>2</sup>/g, puede reducirse la dispersión del propio material activo de electrodo positivo y puede reducirse la capacidad.

En la presente invención, se mide el área de superficie específica del material activo de electrodo positivo mediante un método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), en el que, específicamente, puede calcularse el área de superficie específica a partir de una cantidad de adsorción de gas nitrógeno a una temperatura de nitrógeno líquido (77 K) usando el instrumento BELSORP-mini II de Bell Japan Inc.

Además, puesto que el material activo de electrodo positivo según la realización de la presente invención satisface al mismo tiempo las condiciones de diámetro de partícula promedio y área de superficie específica BET descritas anteriormente, pueden obtenerse excelentes características de capacidad y carga y descarga. Específicamente, el material activo de electrodo positivo puede tener un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de 3  $\mu$ m a 15  $\mu$ m y un área de superficie específica BET de 1,0 m<sup>2</sup>/g a 1,5 m<sup>2</sup>/g.

Además, el material activo de electrodo positivo según la realización de la presente invención puede tener una densidad de compactación de 1,7 g/cc o más o de 1,7 g/cc a 2,5 g/cc. El material activo de electrodo positivo de la presente invención puede presentar características de alta capacidad al tener alta densidad de compactación dentro del intervalo descrito anteriormente. En la presente invención, puede medirse la densidad de compactación del material activo de electrodo positivo usando un medidor de densidad de compactación típico, y puede medirse específicamente usando el instrumento TAP-2S de LOGAN Instruments Corp.

El material activo de electrodo positivo que tiene la configuración y estructura descritas anteriormente según la realización de la presente invención puede prepararse mediante un método de preparación que incluye una etapa de formar una capa de recubrimiento con conformación de película sobre un núcleo que incluye un óxido metálico compuesto de litio usando un compuesto conductor de iones de litio que tiene un ancho de banda prohibida de 5,5 eV a 10 eV. En este caso, el compuesto conductor de iones de litio incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiBH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub>-LiI y Li<sub>2</sub>NH en condiciones que satisfacen las condiciones de ancho de banda prohibida descritas anteriormente, y la formación de la capa de recubrimiento puede realizarse de tal manera que el grosor de la capa de recubrimiento con conformación de película formada sea menor que un valor, al que no se produce ruptura dieléctrica en un campo eléctrico de ruptura, calculado mediante la ecuación 1 cuando se carga a una tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio. Por tanto, según otra realización de la presente invención, se proporciona un método de preparación del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

El núcleo que incluye el óxido metálico compuesto de litio es el mismo que se ha descrito anteriormente, y puede prepararse mediante un método típico de preparación de un óxido metálico compuesto de litio. Específicamente, el

núcleo puede prepararse mediante un método en el que las materias primas metálicas que incluyen al menos un metal, tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio, se mezclan en seco entre sí y luego se tratan térmicamente, o mediante un método en el que, después de que las materias primas metálicas se mezclen en agua o un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico (específicamente, alcohol, etc.) que puede mezclarse uniformemente con el agua, se añaden al mismo un agente complejante que contiene cationes amonio, tal como  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , y un compuesto básico, tal como  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ , para realizar una reacción de coprecipitación, el producto de reacción se mezcla con una materia prima de litio, tal como  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiOH}$ , y se realiza entonces un tratamiento térmico.

Además, la capa de recubrimiento puede prepararse mediante un método en seco o en húmedo.

Específicamente, en un caso en el que la capa de recubrimiento se forma mediante el método en húmedo, puede formarse una capa de recubrimiento con conformación de película uniforme sobre una superficie del núcleo mediante el tratamiento de superficie del núcleo con una composición, que se prepara dispersando el compuesto conductor de iones de litio en un disolvente, usando un método de recubrimiento en suspensión convencional, tal como recubrimiento, inmersión y pulverización, y luego tratando térmicamente la composición recubierta.

El disolvente, que puede usarse en la preparación de la composición, puede incluir agua, un alcohol que tiene de 1 a 8 átomos de carbono (por ejemplo, metanol, etanol o alcohol isopropílico), o un disolvente orgánico polar, tal como dimetilsulfóxido (DMSO), N-metilpirrolidona (NMP) y acetona, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El disolvente descrito anteriormente puede incluirse en una cantidad tal que la composición pueda tener propiedades de recubrimiento apropiadas durante el tratamiento de superficie y pueda eliminarse fácilmente durante el tratamiento térmico posterior.

El tratamiento térmico después del tratamiento de superficie puede realizarse en un intervalo de temperatura en el que puede eliminarse el disolvente usado en la composición. Específicamente, el tratamiento térmico puede realizarse en un intervalo de temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . En un caso en el que la temperatura durante el tratamiento térmico es menor de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , puede producirse una reacción secundaria debida al componente de disolvente residual y pueden degradarse las características de la batería debido a la reacción secundaria. En un caso en el que la temperatura durante el tratamiento térmico es mayor de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , puede producirse una reacción secundaria debida al alto calor. El tratamiento térmico puede realizarse en un intervalo de temperatura de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  teniendo en cuenta la eficiencia de formación de la capa de recubrimiento.

Además, en un caso en el que la capa de recubrimiento se forma mediante el método en seco, puede formarse una capa de recubrimiento con conformación de película uniforme sobre la superficie del núcleo realizando un tratamiento térmico a una temperatura de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  después del mezclado del núcleo y el compuesto conductor de iones de litio. Cuando la temperatura durante el tratamiento térmico es menor de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , la formación de la capa de recubrimiento es insignificante y, en un caso en el que la temperatura durante el tratamiento térmico es mayor de  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , puede producirse la degeneración del material activo de electrodo positivo y el compuesto conductor de iones de litio y puede formarse un reactante secundario debido a la sinterización excesiva. Específicamente, puede realizarse el proceso de tratamiento térmico en un intervalo de temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

Además, puede depositarse una capa de recubrimiento que incluye el compuesto conductor de iones de litio sobre la superficie del núcleo usando un aparato de pulverización catódica. En este caso, las condiciones de funcionamiento, por ejemplo, las condiciones de presión y temperatura, del aparato de pulverización catódica pueden usarse sin limitación particular siempre que estén dentro de los intervalos de presión y temperatura usados durante el funcionamiento de un aparato de pulverización catódica típico.

Además, puede realizarse el proceso de tratamiento térmico en múltiples etapas dentro del intervalo de temperatura descrito anteriormente y, en este caso, puede realizarse el proceso de tratamiento térmico cambiando de manera diversa la temperatura según cada etapa.

Además, la atmósfera durante el tratamiento térmico no está limitada particularmente, pero puede realizarse el tratamiento térmico en una atmósfera de vacío, inerte o de aire. Además, puede realizarse el proceso de tratamiento térmico durante de 5 horas a 48 horas o de 10 horas a 20 horas en las condiciones descritas anteriormente.

Además, durante la formación de la capa de recubrimiento, puede usarse el compuesto conductor de iones de litio en una cantidad tal que la capa de recubrimiento del material activo preparado finalmente satisfaga las condiciones de grosor descritas anteriormente.

En el material activo de electrodo positivo preparado mediante el método de preparación descrito anteriormente, puesto que la capa de recubrimiento encapsulada, en la que el compuesto conductor de iones de litio rodea toda la superficie del núcleo, incluyendo el óxido metálico compuesto de litio, se forma al grosor óptimo, puede impedirse la ruptura debida al efecto de tunelización de electrones al tiempo que se minimiza la resistencia de la propia capa de recubrimiento y, por tanto, puede suprimirse la reacción de oxidación/reducción en la interfase entre el material

activo y la disolución de electrolito.

Según otra realización de la presente invención, se proporcionan un electrodo positivo y una batería secundaria de litio que incluyen el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

Específicamente, el electrodo positivo incluye un colector de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de electrodo positivo y que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

El colector de electrodo positivo no está limitado particularmente siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable que se somete a tratamiento de superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar. Además, el colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , y pueden formarse irregularidades microscópicas en 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 conformaciones 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 de manera selectivamente adicional al menos uno de un agente conductor y un aglutinante, si es necesario, además del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

En este caso, la capa de 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 la cantidad del material activo de electrodo positivo incluido está dentro del intervalo de cantidad descrito anteriormente, el material activo de electrodo positivo puede presentar excelentes características de capacidad.

Además, se usa el agente conductor 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; polvo 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. En este caso, el agente conductor 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.

Además, 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), un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetil-celulosa (CMC), almidón, hidroxipropil-celulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero 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.

El electrodo positivo puede prepararse según un método típico de preparación de un electrodo positivo, excepto que 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 dispersando o disolviendo el material activo de electrodo positivo, así como al menos uno del aglutinante y el agente conductor, si es necesario, en un disolvente, se recubre sobre el colector de electrodo positivo, y puede prepararse entonces el electrodo positivo secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto. En este caso, los tipos y las cantidades del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el conductor son los mismos que los descritos previamente.

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 del recubrimiento de una suspensión y el rendimiento de fabricación, y puede permitir que se tenga una viscosidad que pueda proporcionar una excelente uniformidad de grosor durante el recubrimiento posterior para la preparación del electrodo positivo.

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

5 Según otra realización de la presente invención, se proporciona 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.

10 La batería secundaria de litio incluye específicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto para orientarse hacia el electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en la que el electrodo positivo es el mismo que se ha descrito anteriormente. Además, la batería secundaria de litio puede incluir de manera selectivamente adicional una carcasa de batería que aloja un conjunto de electrodos del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, y un elemento de sellado que sella la carcasa de batería.

15 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.

20 El colector de electrodo negativo no está limitado particularmente siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable que se somete a tratamiento de superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar, 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 en 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 conformaciones 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.

25 La capa de material activo de electrodo negativo incluye selectivamente un aglutinante y un agente conductor además del material activo de electrodo negativo. La capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse recubriendo con una composición para formar un electrodo negativo, que incluye selectivamente el aglutinante y el agente conductor, así como el material activo de electrodo negativo, el colector de electrodo negativo y secando el colector de electrodo negativo recubierto, o puede prepararse mediante colada de la composición para formar un electrodo negativo sobre un soporte independiente y luego laminación de una película independiente del soporte sobre el colector de electrodo negativo.

30 Cualquier material activo de electrodo negativo puede usarse como material activo de electrodo negativo sin limitación siempre que sea un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible y se use en la técnica.

35 Por ejemplo, el material activo de electrodo negativo puede incluir un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibras de carbono grafitizadas y carbono amorfo; un compuesto metálico aleable con litio tal como Si, Al, estaño (Sn), plomo (Pb), Zn, bismuto (Bi), In, Mg, Ga, cadmio (Cd), una aleación de Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; un óxido metálico que puede estar dopado y sin dopar con litio tal como  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $\text{SnO}_2$ , óxido de vanadio y óxido de litio y 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, tanto carbono de baja cristalinidad como carbono de alta cristalinidad pueden usarse como material de carbono. Los ejemplos típicos del carbono de baja cristalinidad pueden ser carbono blando y carbono duro, y los ejemplos típicos del carbono de alta cristalinidad pueden ser grafito artificial o grafito natural 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 alquitrán de hulla o petróleo.

40 Además, puede usarse una película delgada de litio metálico como material activo de electrodo negativo. La película delgada de litio metálico no sólo tiene una alta tendencia a la ionización, un pequeño peso atómico y una baja densidad, sino que también tiene un potencial de electrodo estándar muy bajo y, por tanto, la película delgada de litio metálico puede tener una alta capacidad específica. Por consiguiente, en un caso en el que se usa la película delgada de litio metálico, puede prepararse un electrodo negativo que tiene alta densidad de energía. La batería que tiene características de alta capacidad puede prepararse cuando se usa el electrodo negativo en la batería.

45 Además, el aglutinante y el agente conductor pueden ser los mismos que los descritos previamente en el electrodo positivo.

50 En la batería secundaria de litio, el separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de iones de litio, en la que cualquier separador puede usarse como separador sin limitación particular siempre que se use normalmente como separador en una batería secundaria de litio, y

particularmente, puede usarse un separador que tiene 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 de polímero porosa, por ejemplo, una película de polímero 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 poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión. Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente de cerámica o un material de polímero para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente el separador que tiene una estructura de una sola capa o multicapa.

Además, el electrolito usado en la presente invención puede incluir un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito de polímero sólido, un electrolito de polímero de tipo en gel, un electrolito inorgánico sólido o un electrolito inorgánico de tipo fundido que pueden 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 puedan moverse los iones implicados en una reacción electroquímica de la batería. Específicamente, puede usarse como disolvente orgánico un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo,  $\gamma$ -butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactona, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo y propionato de butilo; un disolvente a base de éter tal como dimetoxietano, dietoxietano, 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 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 R-CN (donde R es un grupo hidrocarbonado C2-C20 lineal, ramificado o cíclico y puede incluir un anillo aromático con dobles enlaces o enlace éter); amidas tales como dimetilformamida; dioxolanos tales como 1,3-dioxolano; o sulfolanos.

En un caso en el que se usa un electrodo de metal de litio como electrodo negativo, es deseable usar el disolvente a base de éter como disolvente orgánico del electrolito. Puesto que el electrodo de metal de litio tiene una alta reactividad con el electrolito, puede formarse una capa de pasivación sobre una superficie del electrodo negativo mediante una reacción espontánea cuando el metal de litio y el componente de electrolito están en contacto entre sí. Es decir, puesto que la formación y retirada de la capa de pasivación formada sobre la superficie del electrodo negativo se repiten durante la carga y descarga de la batería secundaria, puede aumentarse el componente de la capa de pasivación en el electrodo negativo de litio y puede agotarse el electrolito cuando se repiten la carga y descarga de la batería. Además, puesto que algunos materiales convertidos en el electrolito provocan una reacción secundaria con el metal de litio, puede aumentar la tasa de consumo de litio.

Sin embargo, en un caso en el que se usa el disolvente a base de éter que tiene un menor potencial de oxidación que el litio como disolvente de electrolito, puesto que el disolvente a base de éter tiene una menor tendencia a la ionización que el litio, se reduce la reactividad con el litio y, por tanto, puede retrasarse el consumo de litio.

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, pueden usarse como la sal de litio  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  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. 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 conductividad y viscosidad apropiadas, puede obtenerse un excelente rendimiento del electrolito y los iones de litio pueden moverse de manera efectiva.

Con el fin de mejorar las características de duración de la batería, suprimir la reducción de la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería, puede añadirse al menos un aditivo, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato de haloalquileno tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, un colorante 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, adicionalmente al electrolito además de los componentes del electrolito. En este caso, el aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del electrolito.

Tal como se ha descrito 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 retención de capacidad, 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 híbridos eléctricos (VHE).

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

El módulo de batería o el paquete de baterías puede usarse como fuente de alimentación de al menos un dispositivo de tamaño mediano y grande de una herramienta eléctrica; coches eléctricos que incluyen un vehículo eléctrico (VE), un vehículo híbrido eléctrico y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (VHEE); o un sistema de almacenamiento de energía.

Según otra realización de la presente invención, durante la preparación del material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que incluye un núcleo que incluye un óxido metálico compuesto de litio y una capa de recubrimiento con conformación de película de un compuesto conductor de iones de litio que rodea el núcleo, se proporciona un método de predicción de un grosor de formación mínimo de la capa de recubrimiento en el que la capa de recubrimiento se forma a un grosor mayor que un valor de X calculado mediante la siguiente ecuación 1, particularmente, un grosor que satisface  $X < d \leq 100X$ .

[Ecuación 1]

$$X = V / F_b$$

en la ecuación 1, V es una tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio y  $F_b$  es un valor de campo eléctrico de ruptura dieléctrica calculado mediante la ecuación 2 a continuación,

[Ecuación 2]

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

en la ecuación 2,  $E_g$  es un ancho de banda prohibida y  $\omega_{\max}$  es la frecuencia fonónica máxima.

Aunque las realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención se han descrito con detalle, el alcance de la presente invención no se limita a las mismas, sino que diversas modificaciones y mejoras realizadas por los expertos en la técnica que usan el concepto básico de la presente invención definido en las reivindicaciones también se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención según los ejemplos.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Se formó una capa de recubrimiento sobre  $\text{LiCoO}_2$  mediante pulverización catódica de un blanco de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  durante 1 minuto en una cámara de vacío en atmósfera de argón (Ar). Se confirmó que se ajustó el grosor de la capa de recubrimiento de superficie según el tiempo de deposición. En este caso, se comprobó el grosor de la capa de recubrimiento formada sobre la superficie usando un microscopio electrónico de barrido. Se preparó un material activo de electrodo positivo en el que se formó una capa de recubrimiento de  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  de 1 nm de grosor sobre la superficie de  $\text{LiCoO}_2$ .

Se mezclaron el material activo de electrodo positivo preparado anteriormente, un agente conductor de negro de carbono y un aglutinante de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) en un disolvente de N-metilpirrolidona en una razón en peso de 95:2,5:2,5 para preparar una composición para formar un electrodo positivo (viscosidad: 5.000 mPs). Se recubrió un colector de corriente de aluminio de 20  $\mu\text{m}$  de grosor con la composición para formar un electrodo positivo, se secó a 130 °C y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

Se apiló un electrodo de metal de litio de 20  $\mu\text{m}$  de grosor sobre un colector de corriente de cobre de 10  $\mu\text{m}$  de grosor para usarse como electrodo negativo.

Se preparó una 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, poniendo el conjunto de electrodos en una carcasa, y luego inyectando una disolución de electrolito, en la que se disolvió bis(fluorosulfonil)imiduro de litio (LiFSI) 3 M en un disolvente de dimetoxietano, en la carcasa.

Ejemplo 2

Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una capa de recubrimiento de  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  de 80 nm de grosor formada sobre la superficie del mismo, ajustando el tiempo de deposición a 10 minutos durante la deposición de la capa de recubrimiento.

Ejemplo 3

Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una capa de recubrimiento de  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  de 450 nm de grosor formada sobre la superficie del mismo, ajustando el tiempo de deposición a 45 minutos durante la deposición de la capa de recubrimiento.

Ejemplo 4

Se formó una capa de recubrimiento sobre  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$  usando un blanco de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  en una cámara de vacío en una atmósfera de Ar. Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una capa de recubrimiento de  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  de 1 nm de grosor formada sobre la superficie del mismo, ajustando el tiempo de deposición a 1 minuto.

Ejemplo 5

Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una capa de recubrimiento de  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  de 80 nm de grosor formada sobre la superficie del mismo, ajustando el tiempo de deposición a 10 minutos durante la deposición de la capa de recubrimiento.

Ejemplo 6

Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una capa de recubrimiento de  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  de 450 nm de grosor formada sobre la superficie del mismo, ajustando el tiempo de deposición a 45 minutos durante la deposición de la capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 1

Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó  $\text{LiCoO}_2$  como material activo de electrodo positivo, que no tenía una capa de recubrimiento formada sobre la superficie del mismo.

Ejemplo comparativo 2

Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una capa de recubrimiento de  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  de 500 nm de grosor formada sobre la superficie del mismo, ajustando el tiempo de deposición a 50 minutos durante la deposición de la capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 3

Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una capa de recubrimiento de  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  de 800 nm de grosor formada sobre la superficie del mismo, ajustando el tiempo de deposición a 90 minutos durante la deposición de la capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 4

Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una superficie, sobre la que se distribuyó  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  en forma de islas, ajustando el tiempo de deposición a 20 segundos durante la deposición de la capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 5

Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó como material activo de electrodo positivo  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ , que no tenía una capa de recubrimiento formada sobre la superficie del mismo.

Ejemplo comparativo 6

5 Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una capa de recubrimiento de  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  de 500 nm de grosor formada sobre la superficie del mismo, ajustando el tiempo de deposición a 50 minutos durante la deposición de la capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 7

10 Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una capa de recubrimiento de  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  de 800 nm de grosor formada sobre la superficie del mismo, ajustando el tiempo de deposición a 90 minutos durante la deposición de la capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 8

15 Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio, que incluyen un material activo de electrodo positivo, de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que se preparó el material activo de electrodo positivo que tenía una superficie, sobre la que se distribuyó  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  en forma de islas, ajustando el tiempo de deposición a 20 segundos durante la deposición de la capa de recubrimiento.

Ejemplo experimental 1: Medición de la tasa de aumento de resistencia interna

25 Después de mantener las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 8 durante 1 día a una temperatura ambiente de 25 °C, se midió la resistencia interna después de almacenar las baterías durante 3 semanas, basándose en la resistencia interna a 1 kHz calculada a partir de la impedancia que se midió usando el instrumento Hioki 3541 (Hioki E.E. Corporation). Se calcularon las tasas de aumento de resistencia interna, y se presentan los resultados de las mismas en la tabla 1 a continuación.

30 [Tabla 1]

	Tasa de aumento de resistencia interna de la batería (%)
Ejemplo 1	53,2
Ejemplo 2	44,2
Ejemplo 3	39,1
Ejemplo 4	52,2
Ejemplo 5	39,2
Ejemplo 6	34,1
Ejemplo comparativo 1	61,2
Ejemplo comparativo 2	39,4
Ejemplo comparativo 3	33,5
Ejemplo comparativo 4	63,4
Ejemplo comparativo 5	67,2
Ejemplo comparativo 6	33,5
Ejemplo comparativo 7	28,7
Ejemplo comparativo 8	71,2

35 Tal como se ilustra en la tabla 1, puede confirmarse que las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 3 presentaron menores tasas de aumento de resistencia interna que la del ejemplo comparativo 1 que no incluía una capa de recubrimiento. Además, puede confirmarse que las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 4 a 6 presentaron menores tasas de aumento de resistencia interna que la del ejemplo comparativo 5 que no incluía una capa de recubrimiento.

40 Sin embargo, cuando los ejemplos comparativos 2 y 3, en los que se formaron las capas de recubrimiento, respectivamente, a grosores de 500 nm y 800 nm sobre las superficies de los núcleos, se compararon con los ejemplos 1 a 3, puede confirmarse que las tasas de aumento de resistencia interna de los ejemplos comparativos 2 y

3 estaban a niveles equivalentes a las de los ejemplos 1 a 3 o menores que las de los ejemplos 1 a 3. Además, cuando los ejemplos comparativos 6 y 7, en los que se formaron las capas de recubrimiento. Respectivamente, a grosores de 500 nm y 800 nm sobre las superficies de los núcleos, se compararon con los ejemplos 4 a 6, puede confirmarse que las tasas de aumento de resistencia interna de los ejemplos comparativos 6 y 7 estaban a niveles equivalentes a las de los ejemplos 4 a 6 o menores que las de los ejemplos 4 a 6. El motivo de esto fue que, como en los ejemplos comparativos 2, 3, 6 y 7, puesto que se suprimió la reacción secundaria entre el material activo de electrodo positivo y la disolución de electrolito a medida que aumentó el grosor de la capa de recubrimiento, se redujo la resistencia interna.

Por el contrario, con respecto a los ejemplos comparativos 4 y 8 en los que se recubrió la superficie del núcleo con la capa en forma de islas, puede confirmarse que los ejemplos comparativos 4 y 8 tenían mayores tasas de aumento de resistencia interna que los ejemplos 1 a 6.

Ejemplo experimental 2: Medición de las características de duración

Se mantuvieron las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 8 durante 1 día a temperatura ambiente (25 °C) y luego se cargaron a una corriente constante de 0,1 C hasta una tensión de 4,25 V. Después de eso, se descargaron las baterías secundarias de litio a una corriente constante de 0,1 C hasta que la tensión alcanzó 3,0 V para realizar la carga y descarga iniciales. En la carga y descarga posteriores, se cargaron las baterías secundarias de litio a una corriente constante de 0,5 C hasta una tensión de 4,25 V, y se descargaron a una corriente constante de 0,5 C hasta que la tensión alcanzó 3,0 V. Después de que el ciclo de carga y descarga anterior se estableció como un ciclo y se repitió, se registró un ciclo, cuando la capacidad residual con respecto a la capacidad de descarga inicial fue del 80 %. Además, con respecto a los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 2 a 4, se calcularon las tasas de aumento de duración en ciclo basándose en el número de ciclos del ejemplo comparativo 1 sin una capa de recubrimiento y, con respecto a los ejemplos 4 a 6 y los ejemplos comparativos 6 a 8, se calcularon las tasas de aumento de duración en ciclo basándose en el número de ciclos del ejemplo comparativo 5 sin una capa de recubrimiento. Se presentan los resultados de las mismas en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Tasa de aumento de duración (%)
Ejemplo 1	80
Ejemplo 2	180
Ejemplo 3	30
Ejemplo 4	76
Ejemplo 5	152
Ejemplo 6	28
Ejemplo comparativo 1	Ref.
Ejemplo comparativo 2	-20
Ejemplo comparativo 3	-80
Ejemplo comparativo 4	0
Ejemplo comparativo 5	Ref.
Ejemplo comparativo 6	-32
Ejemplo comparativo 7	-88
Ejemplo comparativo 8	12

Tal como se ilustra en la tabla 2, cuando se calcularon las tasas de aumento de duración de los ejemplos 1 a 3 basándose en el ciclo del ejemplo comparativo 1 en el que no se formó una capa de recubrimiento sobre la superficie del núcleo, puede confirmarse que las tasas de aumento de duración estaban en un intervalo de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 180 %. En cambio, puede confirmarse que las tasas de aumento de duración de los ejemplos comparativos 2 a 4 fueron las mismas o fueron del 20 % al 80 % menores que las del ejemplo comparativo 1 en el que no se formó una capa de recubrimiento sobre la superficie del núcleo.

Además, cuando se calcularon las tasas de aumento de duración de los ejemplos 4 a 6 basándose en el ciclo del ejemplo comparativo 5 en el que no se formó una capa de recubrimiento sobre la superficie del núcleo, puede confirmarse que las tasas de aumento de duración estaban en un intervalo de aproximadamente el 28 % a aproximadamente el 152 %. En contraste, puede confirmarse que las tasas de aumento de duración de los ejemplos

comparativos 6 a 8 estaban a niveles equivalentes a las del ejemplo comparativo 1 en el que no se formó una capa de recubrimiento sobre la superficie del núcleo, o eran de aproximadamente el 32 % a aproximadamente el 88 % menores que las del ejemplo comparativo 1.

5 Ejemplo experimental 3: Medición de la tasa de aumento de sobretensión durante la carga a 1 C

Después de que se mantuvieran las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 8 durante 1 día a temperatura ambiente (25 °C), se midieron las tasas de aumento de sobretensión de carga a 1 C en relación con la carga a 0,1 C. Específicamente, se calculó un aumento excesivo de la tensión de carga a 1 C con respecto a la carga a 0,1 C comparando un perfil de capacidad-tensión durante 0,1 C con un perfil de capacidad-tensión durante la carga a 1 C, y se presentan los resultados de los mismos en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

15

	Tasa de aumento de sobretensión durante la carga a 1 C (%)
Ejemplo 1	3,1
Ejemplo 2	4,7
Ejemplo 3	7,3
Ejemplo 4	8,2
Ejemplo 5	10,1
Ejemplo 6	16,5
Ejemplo comparativo 1	3,0
Ejemplo comparativo 2	8,9
Ejemplo comparativo 3	No cargado
Ejemplo comparativo 4	2,9
Ejemplo comparativo 5	7,5
Ejemplo comparativo 6	18,1
Ejemplo comparativo 7	No cargado
Ejemplo comparativo 8	7,5

Tal como se ilustra en la tabla 3, puede confirmarse que aumentó la tasa de aumento de sobretensión a medida que lo hizo el grosor de la capa de recubrimiento. Particularmente, con respecto a los ejemplos comparativos 3 y 7 en los que se formó la capa de recubrimiento de 800 nm de grosor sobre la superficie del núcleo, puede confirmarse que las baterías secundarias no estaban cargadas. El motivo de esto fue que se produjo hinchamiento de la batería por un aumento de la cantidad de gas generado en la batería secundaria debido al aumento de sobretensión durante la carga a 1 C, y, puesto que la tensión alcanzó una tensión final de carga, ya no se realizó carga.

20

## REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el material activo de electrodo positivo:
- 5 un núcleo que incluye un óxido metálico compuesto de litio; y
- una capa de recubrimiento con conformación de película dispuesta para rodear el núcleo,
- 10 en el que la capa de recubrimiento comprende al menos un compuesto conductor de iones de litio que tiene un ancho de banda prohibida de 5,5 eV a 10 eV,
- el grosor (d) de la capa de recubrimiento satisface  $X < d \leq 100X$ , siendo X una distancia máxima a la que los electrones son capaces de atravesar la capa de recubrimiento mediante un campo eléctrico de ruptura dieléctrica cuando se carga a una tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio, en el que X se determina mediante la ecuación 1, en el que d es menor de 500 nm, y
- 15 el compuesto conductor de iones de litio comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  y  $\text{Li}_2\text{NH}$ :
- 20 [Ecuación 1]
- $$X = V / F_b$$
- 25 en el que, en la ecuación 1, V es la tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio y  $F_b$  es un valor de campo eléctrico de ruptura dieléctrica calculado mediante la ecuación 2, y
- [Ecuación 2]
- 30 
$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$
- en el que, en la ecuación 2,  $E_g$  es un ancho de banda prohibida y  $\omega_{\max}$  es una frecuencia fonónica máxima.
2. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el grosor (d) de la capa de recubrimiento satisface  $X < d < X_b$  donde  $X_b$  es el grosor de la capa de recubrimiento cuando la resistencia de masa de la capa de recubrimiento calculada mediante la ecuación 3 es 10  $\Omega$ .
- 35 [Ecuación 3]
- 40 Resistencia de masa de la capa de recubrimiento = conductividad de iones de litio del compuesto conductor de iones de litio x el grosor de la capa de recubrimiento.
3. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el compuesto conductor de iones de litio tiene un ancho de banda prohibida de 5,8 eV a 10 eV.
- 45 4. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el compuesto conductor de iones de litio tiene una conductividad de iones de litio a 25 °C de  $1 \times 10^{-8}$  S/cm a  $1 \times 10^{-2}$  S/cm y una densidad de 0,5 g/cm<sup>3</sup> o más.
- 50 5. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico compuesto de litio es un óxido que incluye litio; y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, manganeso, cobalto y aluminio.
- 55 6. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico compuesto de litio está dopado con al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en wolframio, molibdeno, zirconio, titanio, magnesio, tántalo, aluminio, hierro, vanadio, cromo, bario, calcio y niobio.
- 60 7. Método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el método formar una capa de recubrimiento con conformación de película sobre un núcleo que incluye un óxido metálico compuesto de litio hasta un grosor (d) que satisface  $X < d \leq 100X$ , donde X es una distancia máxima a la que los electrones son capaces de atravesar la capa de recubrimiento mediante un campo eléctrico de ruptura dieléctrica cuando se carga a una tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio, en el que X se determina mediante la ecuación 1 usando al menos

## ES 2 979 401 T3

un compuesto conductor de iones de litio que tiene un ancho de banda prohibida de 5,5 eV a 10 eV,  
en el que el grosor (d) de la capa de recubrimiento es menor de 500 nm, y

5 el compuesto conductor de iones de litio se selecciona del grupo que consiste en  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  y  $\text{Li}_2\text{NH}$ :

[Ecuación 1]

$$X = V/F_b$$

10 en el que, en la ecuación 1, V es la tensión en circuito abierto del óxido metálico compuesto de litio frente a litio y  $F_b$  es un valor de campo eléctrico de ruptura dieléctrica calculado mediante la ecuación 2, y

[Ecuación 2]

15

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

en el que, en la ecuación 2,  $E_g$  es un ancho de banda prohibida y  $\omega_{\max}$  es una frecuencia fonónica máxima.

20 8. Electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el electrodo positivo el material activo de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

9. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo según la reivindicación 8, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y una disolución de electrolito.

25

10. Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en la que el electrodo negativo comprende un electrodo de metal de litio.

FIG 1

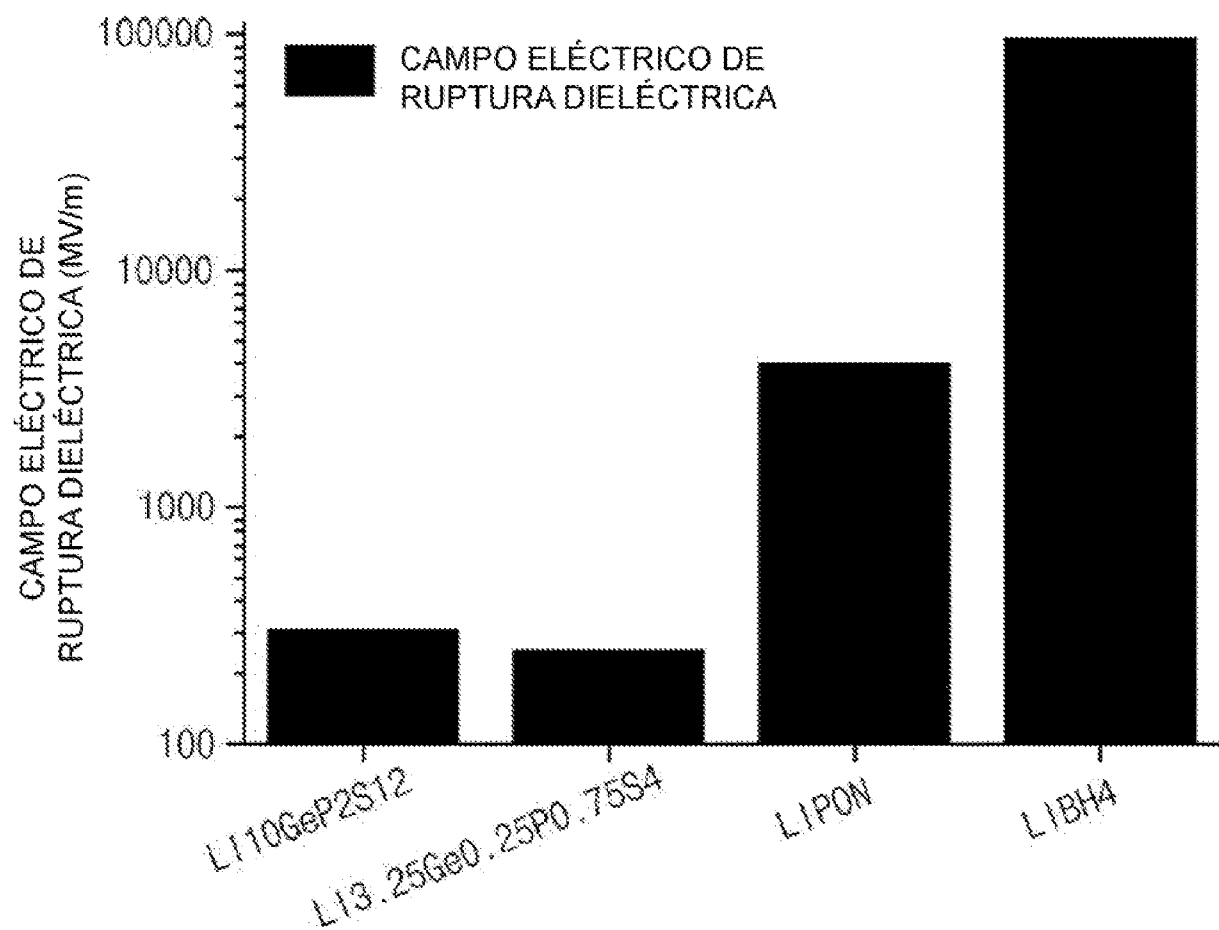


FIG. 2

