

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 517**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2021** **PCT/KR2021/000748**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2021** **WO21153937**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2021** **E 21747948 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023** **EP 3985762**

54 Título: **Aditivo irreversible incluido en material de cátodo para batería secundaria, material de cátodo que lo comprende y batería secundaria que compone material de cátodo**

30 Prioridad:

31.01.2020 KR 20200012225

13.01.2021 KR 20210004696

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

04.12.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LIM, SUNG CHUL;
JANG, MINCHUL;
KIM, KYOUNG HOON;
CHOI, YOUNGCHEOL y
UHM, INSUNG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 955 517 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

Aditivo irreversible incluido en material de cátodo para batería secundaria, material de cátodo que lo comprende y batería secundaria que compone material de cátodo

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un aditivo irreversible contenido en un material de cátodo para una batería secundaria que minimiza la generación de impurezas o gas y tiene una excelente estabilidad estructural, a un material de cátodo que incluye el mismo y a una batería secundaria que incluye el material de cátodo.

Antecedentes de la técnica

Debido al rápido aumento en el uso de combustibles fósiles, la demanda por el uso de energías alternativas o energías limpias va en aumento, y como parte de la misma, los campos que se están estudiando más activamente son los campos de generación y almacenamiento de energía mediante electroquímica.

Actualmente, una batería secundaria es un ejemplo representativo de un dispositivo electroquímico que utiliza tal energía electroquímica, y el intervalo de uso del mismo tiende a expandirse gradualmente.

Recientemente, a medida que aumenta el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles tales como ordenadores portátiles, teléfonos portátiles y cámaras, la demanda de baterías secundarias como fuente de energía aumenta rápidamente. Entre tales baterías secundarias, se han llevado a cabo muchos estudios sobre una batería secundaria de litio que muestra una alta densidad de energía y un potencial de funcionamiento, tiene un ciclo de vida prolongado y una baja tasa de autodescarga, y también se ha comercializado y usado ampliamente.

Además, a medida que crece el interés por los temas ambientales, con frecuencia se realizan estudios sobre un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, etc., que pueden reemplazar a un vehículo que usa combustibles fósiles, tal como un vehículo de gasolina y un vehículo diésel, que son una de las principales causas de la contaminación del aire. Aunque una batería secundaria de hidruro metálico de níquel se usa principalmente como fuente de energía para el vehículo eléctrico y el vehículo eléctrico híbrido, se está investigando activamente sobre el uso de una batería secundaria de litio que tenga alta densidad de energía y tensión de descarga, una parte de la cual son en etapa de comercialización.

Los materiales de carbono se usan principalmente como material activo de ánodo de tal batería secundaria de litio, y el óxido compuesto de metal de transición de litio se usa como material activo de cátodo de la batería secundaria de litio. Entre ellos, además de los óxidos metálicos compuestos de litio y cobalto tales como LiCoO_2 que tiene alta tensión de operación y excelentes características de capacidad, se han desarrollado diversos óxidos de metales de transición de litio tales como LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 o LiFePO_4 .

Mientras tanto, debido al consumo de iones de litio en el momento de la carga/descarga inicial, se produce la formación de una capa de SEI y la irreversibilidad del cátodo y el ánodo.

Por consiguiente, la densidad de energía se reduce y existe el problema de que la cantidad teórica que se puede diseñar no se puede usar de manera suficiente.

Para resolver estos problemas, se añadió un aditivo irreversible al material de cátodo para complementar los iones de litio. Sin embargo, Li_2NiO_2 , que es un aditivo irreversible usado comúnmente, tenía una estructura cristalina ortorrómbica y pertenecía a un grupo espacial de Immm. Sin embargo, el material anterior tiene el problema de provocar la generación de impurezas o gas mientras experimenta tres etapas de cambios estructurales en el intervalo de tensión de funcionamiento después de la carga inicial de la batería secundaria.

Específicamente, el material anterior mantiene una estructura cristalina ortorrómbica en el intervalo de 3,0 a 3,5 V, pero dependiendo de la desintercalación de Li, la estructura cristalina cambia tres veces a un sistema trigonal a de 3,5 a 4,0 V y a un sistema monoclínico a de 3,5 a 4,25 V. Cuando tal material se descompone, puede provocar algunos problemas tales como la generación de impurezas y la generación de gases.

En particular, el aditivo irreversible (Li_2NiO_2) que tiene una estructura cristalina ortorrómbica conduce a un subproducto impredecible y a la generación de gas adicional cuando la estructura cristalina se cambia a un sistema trigonal.

Además, dado que provoca un cambio en la estructura cristalina, también existe el problema de que se deteriora la estabilidad estructural.

El documento KR 100 612 089 divulga un material activo de cátodo para una batería secundaria de litio que contiene un óxido de metal de transición de litio capaz de intercalar/desintercalar iones de litio, que además comprende un

óxido de litio y níquel en el que el níquel está parcialmente sustituido con otros elementos, tal como un aditivo irreversible.

Por tanto, existe una necesidad urgente de una técnica que resuelva los problemas anteriores y, por tanto, no provoque la generación de impurezas o gas y tenga una excelente estabilidad estructural dentro del intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria, incluso mientras expresa suficientemente iones de litio en la carga inicial.

Descripción detallada de la invención

Problema técnico

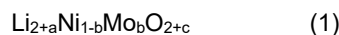
La presente divulgación se ha diseñado para resolver los problemas mencionados anteriormente y, por tanto, un objeto de la presente divulgación es proporcionar un aditivo irreversible que minimice la generación de impurezas o gas y tenga una excelente estabilidad estructural en el intervalo de tensión de trabajo de una batería secundaria, incluso mientras proporciona iones de litio en la carga inicial para reducir la irreversibilidad.

Otro objeto de la presente divulgación es proporcionar un material de cátodo para una batería secundaria que incluye el aditivo irreversible y una batería secundaria que presenta excelentes propiedades electroquímicas al incluirlo.

Solución técnica

A continuación en el presente documento, se describirá un aditivo irreversible contenido en un material de cátodo para una batería secundaria, según una realización de la presente divulgación, un material de cátodo que incluye el aditivo irreversible y una batería secundaria que incluye el mismo.

El aditivo irreversible contenido en un material de cátodo para una batería secundaria según una realización de la presente divulgación es un óxido representado por la siguiente fórmula química 1, en la que el óxido tiene una estructura cristalina trigonal.



en la fórmula anterior, $-0,2 < a < 0,2$, $0 < b \leq 0,2$, $0 \leq c \leq 0,2$.

A este respecto, convencionalmente, el óxido que tiene la fórmula química 1 se prepara mezclando una materia prima de litio y una materia prima de níquel, y luego tratando térmicamente la mezcla.

Cuando las materias primas generales se mezclaron y se trataron térmicamente de esta manera, el óxido se produjo para dar un material que tenía una estructura cristalina ortorrómbica, que es la forma más estable. Por tanto, convencionalmente, se ha añadido como aditivo irreversible un óxido que tiene una estructura cristalina ortorrómbica.

Sin embargo, como resultado de repetidos estudios en profundidad, los presentes inventores han encontrado que se añade el material que tiene la estructura cristalina tal como se describió anteriormente, se generan impurezas o gas dentro del intervalo de tensión de trabajo de la batería secundaria y, por tanto, hay un problema de que el rendimiento de la batería se deteriora rápidamente a medida que avanza el ciclo, han confirmado que las causas anteriores se producen como resultado de pasar por tres etapas de cambios en la estructura cristalina tal como se mencionó anteriormente, y han descubierto que cuando se añade el óxido representado por la fórmula química 1 como un material que tiene una estructura cristalina trigonal desde el principio, las estructuras cristalinas trigonal y monoclinica pueden mantenerse de manera reversible según la tensión de la batería secundaria dentro del intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria.

Por otro lado, cuando la estructura cambia según la tensión en la batería secundaria, una estructura cristalina trigonal provoca la desintercalación de los iones de Li. Cuando la razón molar es 1, produce LiNiO_2 y tiene la estructura cristalina.

Sin embargo, según la presente divulgación, el aditivo irreversible puede tener una estructura cristalina trigonal mientras es un óxido litiado en exceso en el que el Li es aproximadamente el doble de la razón molar del metal de transición, tal como se representa mediante la fórmula química 1.

Además, el aditivo irreversible rico en litio que tiene la estructura cristalina trigonal no tiene una estructura cristalina ortorrómbica que es una estructura cristalina estable y, posteriormente, la estructura cristalina cambia según la tensión, de manera que se deteriora la estabilidad estructural.

Por tanto, como resultado de repetidos estudios en profundidad, los presentes inventores han encontrado que

cuando una parte de Ni se dopa y se sustituye con Mo en el aditivo irreversible, es posible mejorar la estabilidad estructural, reduciendo así adicionalmente los subproductos y aumentando la estabilidad.

5 En este momento, el Mo puede dopar o sustituir una parte de Ni en una cantidad de más del 0 al 20 % o menos en base molar, y específicamente, el óxido puede ser $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$.

El aditivo irreversible representado por la fórmula química 1 puede pertenecer a un grupo espacial de P3-m1 y, más particularmente, la red cristalina del óxido puede ser $a=3,0954\text{\AA}$, $c=5,0700\text{\AA}$, $\gamma=120,00^\circ$.

10 El material como el anterior se prepara mediante un procedimiento en el que $\text{LiNi}_{1-b}\text{Mo}_b\text{O}_2$ dopado con Mo (donde $0 < b \leq 0,2$) se mezcla con $\text{Li}^+\text{benzofenona}^-$ y se hace reaccionar bajo THF para obtener un $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-b}\text{Mo}_b\text{O}_2$ trigonal (donde $0 < b \leq 0,2$) que tiene una cristalinidad débil, que luego se trata térmicamente bajo una atmósfera inerte para obtener un $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-b}\text{Mo}_b\text{O}_2$ trigonal (donde $0 < b \leq 0,2$) que tiene alta cristalinidad.

15 La reacción bajo THF se realiza específicamente mediante un procedimiento en el que la mezcla se agita, se filtra, se lava con THF seco y luego se seca a vacío.

El tratamiento térmico se realiza a de 200 a 400 °C durante de 10 a 24 horas bajo una atmósfera inerte.

20 La atmósfera inerte puede ser una atmósfera de helio o argón, y el tratamiento térmico se realiza mientras fluyen los gases.

Además, la preparación debe realizarse dentro del intervalo de temperatura y tiempo durante el tratamiento térmico, lo que permite mejorar sólo la cristalinidad sin cambiar la estructura cristalina del $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-b}\text{Mo}_b\text{O}_2$ trigonal (donde $0 < b \leq 0,2$) formado por reacción bajo THF. Cuando la temperatura es demasiado baja o el tiempo es corto, la cristalinidad no mejora lo suficiente, y cuando la temperatura es demasiado alta o el tiempo es largo, puede dar lugar a cambios en la estructura cristalina misma, lo que no es preferible.

25 El $\text{LiNi}_{1-b}\text{Mo}_b\text{O}_2$ (donde $0 < b \leq 0,2$) puede prepararse mediante un método de sustitución de Mo en un método convencionalmente conocido para producir LiNiO_2 .

Por ejemplo, se prepara mezclando una materia prima de litio y una materia prima de níquel junto con una materia prima de molibdeno en una razón molar que satisfaga la razón de composición y tratando térmicamente la mezcla.

30 El tratamiento térmico se realiza a de 650 a 800 °C durante de 12 a 36 horas bajo una atmósfera de aire. En el caso del método húmedo, puede incluirse además un procedimiento de secado.

La preparación debe realizarse dentro del intervalo de temperatura y tiempo del tratamiento térmico, de modo que la reacción entre la materia prima de litio y la materia prima de níquel y, además, la materia prima de molibdeno pueda producirse lo suficiente, y los materiales sin reaccionar puedan minimizarse.

40 Como materia prima de litio, pueden usarse óxidos, sulfatos, nitratos, acetatos, carbonatos, oxalatos, citratos, haluros, hidróxidos u oxihidróxidos que contienen litio y similares, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3COOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi o $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.
45 Puede usarse uno cualquiera o una mezcla de dos o más de ellos.

Como materia prima de níquel, pueden usarse óxidos, sulfatos, nitratos, acetatos, carbonatos, oxalatos, citratos, haluros, hidróxidos u oxihidróxidos que contienen níquel y similares, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen NiO , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, LiNiO_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, y similares. Puede usarse uno cualquiera o una mezcla de dos o más de ellos.

La materia prima de molibdeno puede ser un óxido que contiene molibdeno.

50 El aditivo irreversible de la estructura cristalina tal como se mencionó anteriormente puede proporcionar suficiente Li en la carga inicial con una cantidad excesiva de litio para resolver el problema de irreversibilidad y también reducir la etapa de cambio en la estructura cristalina dentro del intervalo de tensión de funcionamiento, pudiendo así no sólo minimizar los problemas incidentales tales como la generación de impurezas o gas resultante de la desintercalación de una cantidad excesiva de iones de litio, pero también mejorar la estabilidad estructural para minimizar las reacciones secundarias.

60 Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, se proporciona un material de cátodo que incluye el aditivo irreversible y un material activo de cátodo.

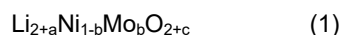
En este caso, el contenido del aditivo irreversible puede ser del 0,1 % en peso al 10 % en peso, más específicamente del 1 % en peso al 5 % en peso, y más específicamente del 1 % al 3 % en peso con respecto al peso total del material del cátodo.

Cuando el contenido del aditivo irreversible es de menos del 0,1 % en peso fuera del intervalo anterior, no puede obtenerse el efecto de compensación de la eficiencia del ánodo debido a la adición de un aditivo irreversible, y cuando el contenido supera el 10 % en peso, pueden producirse problemas tales como la expansión del volumen del electrodo debido a la generación de impurezas o gas, y el deterioro de la vida útil.

Además, según una realización de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria que incluye un cátodo en el que un material de cátodo se recubre sobre un colector de corriente de cátodo,

en la que el material de cátodo incluye un aditivo irreversible que incluye un óxido representado por la siguiente fórmula química 1, y un material activo de cátodo, y

el aditivo irreversible tiene un sistema cristalino trigonal y se convierte en un sistema cristalino monoclinico de una manera de conversión estructural reversible dentro de un intervalo en el que el intervalo de funcionamiento de la batería secundaria es de 4,0 V o más.



en la fórmula anterior, $-0,2 < a < 0,2$, $0 < b < 0,2$, $0 \leq c \leq 0,2$.

Tal como se describió anteriormente, la estructura cristalina del aditivo irreversible de óxido de litio, níquel y molibdeno cambia en el intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria, y esto también es igual que cuando se usa el aditivo irreversible según la presente divulgación.

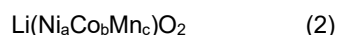
Por tanto, según la presente divulgación, incluso si el óxido representado por la fórmula química 1 que tiene una estructura cristalina trigonal se añade como un aditivo irreversible, la estructura cristalina del óxido puede cambiar a un sistema cristalino monoclinico dentro del intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria según la intercalación y desintercalación de iones de Li.

En otras palabras, el aditivo irreversible según la presente divulgación se añade al material de cátodo en forma de una estructura cristalina trigonal y puede convertirse de manera reversible en un sistema cristalino monoclinico dentro del intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria.

En este caso, el óxido que tiene una estructura cristalina monoclinica puede, específicamente, pertenecer a un grupo espacial de $C_{2/m}$.

Por otro lado, el material activo de cátodo contenido en el material de cátodo puede ser, por ejemplo, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 \leq d < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-e}\text{Ni}_e\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-e}\text{Co}_e\text{O}_4$ ($0 < e < 2$), LiCoPO_4 , LiFePO_4 , o similares, y puede usarse uno cualquiera o una mezcla de dos o más de ellos.

De estos, específicamente, el material activo de cátodo puede incluir un óxido representado por la siguiente fórmula química 2.



en la fórmula anterior, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$.

El óxido de la fórmula química 2 cambia fácilmente en la estructura cristalina de hexagonal a monoclinico, mientras que los iones de litio se intercalan y desintercalan en el intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria. Por tanto, dado que el óxido puede tener una estructura similar a la del aditivo irreversible de la presente divulgación dentro del intervalo de funcionamiento, es más eficaz en el uso del aditivo irreversible según la presente divulgación.

Más específicamente, el óxido representado por la fórmula química 2 puede estar contenido en una cantidad del 80 % en peso o más basado en peso total del material activo de cátodo.

El material de cátodo puede incluir además un material conductor, un aglutinante, una carga y similares, además del material activo de cátodo y el aditivo irreversible.

El material conductor se usa para impartir conductividad al electrodo, y en la batería que va a configurarse, el material conductor puede usarse sin limitación particular siempre que no provoque cambios químicos y tenga conductividad electrónica. Los ejemplos específicos incluyen 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 fibra de carbono; grafito tal como grafito natural y grafito artificial; polvo metálico o fibras metálicas tales como cobre, níquel, aluminio y plata; fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos de

metales conductores tales como óxido de titanio; o un polímero conductor tal como un derivado de polifenileno. Puede usarse cualquiera solo o una mezcla de dos o más de ellos. El material conductor puede incluirse en una cantidad del 1 % al 30 % en peso basado en el peso total del material del cátodo.

- 5 El aglutinante desempeña el papel de mejorar la adhesión entre las partículas del material activo de cátodo y la fuerza adhesiva entre el material activo de cátodo y el colector de corriente. Los ejemplos específicos incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa reciclada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse cualquiera solo o una mezcla de dos o más de ellos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 % al 30 % en peso con respecto al peso total del material del cátodo.

- 15 El colector de corriente del cátodo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos en la batería y, por ejemplo, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado o aluminio o acero inoxidable con una superficie tratada con carbono, puede usarse níquel, titanio, plata, etc. Además, el colector de corriente del cátodo puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm , y puede tener finas irregularidades formadas sobre la superficie del mismo para aumentar la adhesión del material activo de cátodo. Por ejemplo, puede usarse en diversas formas, tales como películas, hojas, láminas, redes, cuerpos porosos, espumas y materiales textiles no tejidos.

La batería secundaria puede tener una estructura en la que se construye un conjunto de electrodos en una caja de batería junto con un electrolito, incluyendo el conjunto de electrodos:

- 25 el cátodo;
- un ánodo en el que un material de ánodo que incluye un material activo de ánodo se recubre sobre un colector de corriente de ánodo; y
- 30 un separador que se interpone entre el cátodo y el ánodo.

Específicamente, la batería secundaria puede ser una batería secundaria de litio.

- 35 El ánodo también puede fabricarse en una forma en la que un material de ánodo que incluye un material activo de ánodo se recubre sobre un colector de corriente de ánodo, y el material de ánodo puede incluir además un material conductor y un aglutinante tal como se describió anteriormente, junto con un material activo de ánodo.

- 40 Como material activo de ánodo, puede usarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar reversiblemente el litio. Los ejemplos específicos de los mismos pueden incluir materiales carbonosos tales como grafito artificial, grafito natural, fibras de carbono grafitadas y carbono amorfo; compuestos metálicos capaces de alearse con litio, tales como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, aleación de Si, aleación de Sn o aleación de Al; óxidos metálicos capaces de dopar y desdopar litio, tales como SiO_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , óxido de vanadio y óxido de litio y vanadio; o un compuesto que incluye el compuesto metálico anterior y el material carbonoso tal como un compuesto de Si-C o un compuesto de Sn-C, o similar, y puede usarse uno cualquiera o una mezcla de dos o más de ellos. Además, puede usarse una película delgada de metal litio como material activo de ánodo. Además, pueden usarse como material de carbono tanto carbono poco cristalino como carbono altamente cristalino. Ejemplos típicos de carbono poco cristalino pueden ser carbono blando y carbono duro. Ejemplos típicos de carbono altamente cristalino pueden ser grafito natural o artificial amorfo, plano, escamoso, esférico o fibroso, grafito de Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono a base de brea de mesofase, microesferas de mesocarbono, brea de mesofase y carbono calcinado a alta temperatura tal como petróleo o coques derivados de brea de alquitrán de hulla.

- 55 El colector de corriente del ánodo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, cobre o acero inoxidable con una superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata, etc., aleación de aluminio-cadmio y similares. Además, el colector de corriente del ánodo puede tener generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm y, como el colector de corriente del cátodo, puede tener pequeñas irregularidades formadas sobre la superficie del mismo para mejorar la fuerza de unión del material activo de ánodo. Por ejemplo, puede usarse en diversas formas, tales como películas, hojas, láminas, redes, cuerpos porosos, espumas y materiales textiles no tejidos.

- 60 El separador separa el ánodo y el cátodo y proporciona un paso para que se muevan los iones de litio. Puede usarse cualquier separador sin limitación particular siempre que se use generalmente como separador en una batería secundaria de litio. Particularmente, es preferible un separador que tenga una excelente capacidad de retención de humedad para un electrolito mientras que tenga baja resistencia a la migración de iones de electrolito.
- 65 Específicamente, puede usarse una película de polímero poroso, por ejemplo, una película de polímero poroso elaborada de polímeros a base de poliolefina tales como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno,

copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno y copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tiene dos o más capas del mismo. Además, también puede usarse un material textil no tejido poroso convencional, por ejemplo, un material textil no tejido elaborado de fibra de vidrio de alto punto de fusión, fibra de poli(tereftalato de etileno) o similares. Además, para asegurar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, puede usarse un separador recubierto que contiene un componente cerámico o un material polimérico y, opcionalmente, puede usarse una estructura de capa única o multicapa.

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

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

Como disolvente orgánico, puede usarse cualquier disolvente sin limitación particular siempre que pueda servir como medio a través del cual pueden moverse los iones implicados en la 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 o 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 o 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) o carbonato de propileno (PC); un disolvente a base de alcohol tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico; nitrilos tales como R-CN (R es un grupo de hidrocarburo C2-C20 lineal, ramificado o cíclico, y puede incluir un anillo aromático de doble enlace o un enlace éter); amidas tales como dimetilformamida; dioxolanos tales como 1,3-dioxolano; o sulfolanos. Entre ellos, es preferible el disolvente a base de carbonato y una mezcla de un carbonato cíclico (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, etc.) que tenga una alta conductividad iónica y una alta constante dieléctrica, lo que puede aumentar el rendimiento de carga/descarga de la batería, y puede usarse más preferiblemente un compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad (por ejemplo, carbonato de metilo y etilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etc.). En este caso, cuando el carbonato cíclico y el carbonato de cadena se mezclan y se usan en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, el electrolito puede presentar un rendimiento excelente.

La sal de litio puede usarse sin limitación particular siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar iones de litio usados en una batería secundaria de litio. Específicamente, 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 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, o similares pueden usarse como la sal de litio. Es preferible usar la sal de litio en un intervalo de concentración de 0,1 a 2,0 M. Si la concentración de la sal de litio está dentro del intervalo anterior, dado que el electrolito tiene una conductividad y viscosidad apropiadas, puede presentarse un excelente rendimiento del electrolito, y los iones de litio pueden moverse efectivamente.

Para mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir una reducción en la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería, por ejemplo, pueden añadirse adicionalmente uno o más aditivos tales como un compuesto a base de carbonato de haloalquileno tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, trietilfosfito, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafluorofórica, un derivado de nitrobenzeno, azufre, un colorante de quinona imina, oxazolidinonas sustituidas en N, imidazolidina sustituida en N,N, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol o tricloruro de aluminio al electrolito además de los componentes electrolíticos anteriores. En este caso, el aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso basado en el peso total del electrolito.

La batería secundaria de litio según la presente divulgación, tal como se describió anteriormente, puede usarse como fuente de energía de dispositivos en dispositivos portátiles tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales y vehículos eléctricos tales como vehículos eléctricos híbridos (HEV).

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que muestra los resultados de medición de XRD del ejemplo comparativo 1 según el ejemplo experimental 1;

La figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de medición de XRD del ejemplo comparativo 2 según el ejemplo experimental 1; y

La figura 3 es un gráfico que muestra los resultados de medición de XRD del ejemplo 1 según el ejemplo experimental 1.

Descripción detallada de las realizaciones

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle diversas realizaciones de la presente divulgación con referencia a las figuras adjuntas para que los expertos en la técnica puedan implementarlas fácilmente. La presente divulgación puede modificarse de diversas maneras diferentes y no se limita a las realizaciones establecidas en el presente documento.

<Ejemplo comparativo 1>

Se mezclaron 22,9 g de Li_2O y 30 g de NiO (razón molar 1: 1) y luego se trataron térmicamente a 685 °C durante 18 horas bajo una atmósfera de N_2 , y se enfrió luego el producto de reacción resultante para obtener partículas aditivas irreversibles de Li_2NiO_2 .

<Ejemplo comparativo 2>

Se hicieron reaccionar LiNiO_2 y $\text{Li}^+\text{benzofenona}^-$ más de 1,5 M en presencia de THF (tetrahidrofurano) bajo una atmósfera inerte.

Específicamente, se agitó la mezcla de los materiales anteriores durante un día y se filtraron los polvos mezclados. Se lavó el polvo mixto obtenido con THF seco y se secó a vacío para obtener un prepolvo en el que una pequeña cantidad de Li_2NiO_2 trigonal y LiNiO_2 estaban mezclados.

Posteriormente, el prepolvo se trató térmicamente a 225 °C durante 14 horas bajo flujo de helio seco para obtener un polvo de Li_2NiO_2 que tenía una estructura cristalina trigonal con cristalinidad mejorada.

<Ejemplo 1>

Se mezclaron 14,04 g de Li_2O , 67,22 g de NiO y 14,39 g de MoO_3 y luego se trataron térmicamente a 685 °C durante 18 horas bajo una atmósfera de N_2 , y se enfrió luego el producto de reacción resultante para obtener partículas aditivas irreversibles de $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$.

Se hicieron reaccionar $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$ y $\text{Li}^+\text{benzofenona}^-$ más de 1,5 M en presencia de THF (tetrahidrofurano) bajo una atmósfera inerte.

Específicamente, se agitó la mezcla de los materiales anteriores durante un día y se filtraron los polvos mezclados. Se lavó el polvo mixto obtenido con THF seco y se secó a vacío para obtener un prepolvo en el que una pequeña cantidad de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$ trigonal y, $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$ estaban mezclados.

Posteriormente, se trató térmicamente el prepolvo a 225 °C durante 14 horas bajo flujo de helio seco para obtener un polvo de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$ que tenía una estructura cristalina trigonal con cristalinidad mejorada.

<Ejemplo experimental 1>

Se recogieron como muestras 2 g de las partículas de aditivo irreversible preparadas en los ejemplos comparativos 1 y 2 y el ejemplo 1 y se sometieron a análisis de XRD. Los resultados se muestran en las figuras 1 a 3

Se midió el análisis de XRD con un instrumento Bruker XRD D4, y se realizó el experimento de desde 10 grados hasta 80 grados en etapas de 0,02 usando un objetivo fuente de Cu.

Haciendo referencia a las figuras 1 a 3, puede observarse que se formaron los aditivos irreversibles que tenían una estructura diferente según los ejemplos comparativos 1 y 2 y el ejemplo 1.

Específicamente, puede observarse que el ejemplo comparativo 1 se forma con una estructura cristalina de tipo ortorrómbico, y el ejemplo 1 se forma con una estructura cristalina trigonal.

<Ejemplo comparativo 3 y ejemplo 2>

Usando los aditivos irreversibles preparados en el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo 1, se fabricaron un cátodo y una batería secundaria de litio mediante el siguiente método.

Específicamente, se mezclaron el aditivo irreversible preparado en el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo 1, $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ como material activo de cátodo, un material conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVdF en una razón en peso de 4,6:87,9:3,5:4 en un disolvente de N-metilpirrolidona para preparar una suspensión de cátodo. La suspensión se recubrió sobre un colector de corriente de aluminio, se secó y se laminó para preparar un cátodo.

Además, se mezclaron MCMB (microesferas de mesocarbono), que es un grafito artificial mezclado con el 10 % en peso de SiO como material activo de ánodo, un material conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVdF

en una razón en peso de 90:5:5 en un disolvente de N-metilpirrolidona para preparar una composición para formar un ánodo, que se recubrió sobre un colector de corriente de cobre para preparar un ánodo.

Se interpuso un separador de polietileno poroso entre el cátodo y el ánodo preparado tal como se describió anteriormente para fabricar un conjunto de electrodos. El conjunto de electrodos se colocó dentro de la caja y luego se inyectó un electrolito en una caja para fabricar una batería secundaria de litio. En ese momento, se preparó el electrolito disolviendo hexafluorofosfato de litio 1,15 M (LiPF_6) en un disolvente orgánico que consistía en carbonato de etileno/carbonato de dimetilo/carbonato de etilmetilo (razón en volumen de mezcla EC/DMC/EMC = 3/4/3).

<Ejemplo experimental 2>

Se recogieron 2 g de las partículas de aditivo irreversible preparadas en el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo 1 como muestras y se midieron sus energías de formación de oxígeno. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Específicamente, se realizó el cálculo de la energía de formación de oxígeno basándose en el valor calculado para DFT (teoría funcional de la densidad), PBE funcional PAW_PBE pseudopotencial, energía límite = 520 eV, modelo de cálculo: átomos de $\text{Li}_{48}\text{Ni}_{24}\text{O}_{48}$ -dopar/sustituir un Ni con Mo (razón ~ 4,17 % at.), concentración de producción de vacante de oxígeno (VO) = 1/48 (~ 2,1 % at.) gas O_2 (ambiente rico en O).

[Tabla 1]

	Energía de formación (eV) de oxígeno (V_0)
Ejemplo comparativo 2	4,21
Ejemplo 1	4,54

Con referencia a la tabla 1, considerando que la energía del aditivo irreversible de tipo trigonal del ejemplo 1 es mayor que la del sistema trigonal del ejemplo comparativo 2, se presume que el cambio de estructura en la intercalación de iones de Li durante la carga y descarga es más robusto que el sistema trigonal sin dopaje o sustitución. Por tanto, se espera que no se produzcan reacciones secundarias en comparación con los aditivos trigonales irreversibles sin dopaje ni sustitución.

<Ejemplo experimental 3>

Se recogieron 2 g de las partículas de aditivo irreversible preparadas en el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo 1 como muestras y se midió la tensión de desintercalación de litio promedio de desde P-3m1 hasta R-3m, y los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Específicamente, en el cálculo de la tensión promedio de desintercalación de litio, el modelo de cálculo se preparó usando el cálculo DFT (teoría funcional de la densidad), PBE funcional PAW_PBE pseudopotencial, términos Hubbard U: Ni (6,20 eV) / Mo (4,38 eV), energía límite = 520 eV, modelo de cálculo: supercélula hexagonal 4x4x1 con átomos de $\text{Li}_{48}\text{Ni}_{24}\text{O}_{48}$ -dopar/sustituir un Ni con Mo (razón ~ 2,08 % at.), y el electrodo de litio como contraelectrodo. Mientras se cargaban, se calculó la tensión promedio cuando Li se desintercaló de desde P-3m1 hasta R-3m en el aditivo irreversible.

[Tabla 2]

	Tensión media (V frente a Li)
Ejemplo comparativo 2	2,67
Ejemplo 1	2,54

Con referencia a la tabla 2, puede observarse que en el caso del aditivo trigonal irreversible del ejemplo 1, la desintercalación de litio puede realizarse fácilmente a una tensión más baja, en comparación con el sistema trigonal del ejemplo comparativo 2. A partir de esto, puede observarse que el aditivo irreversible según la presente divulgación es más útil para la compensación de iones de litio.

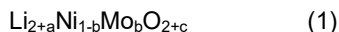
Aplicabilidad industrial

Como el aditivo irreversible según la presente divulgación tiene una estructura cristalina trigonal como el óxido representado por la fórmula química 1, las impurezas y los problemas de generación de gas asociados con la desintercalación del exceso de iones de Li pueden reducirse significativamente y la estabilidad estructural puede mejorarse adicionalmente más debido al dopaje de Mo. Por tanto, una batería secundaria de litio fabricada usando

un material de cátodo que incluye el mismo puede compensar eficazmente la irreversibilidad y presentar propiedades electroquímicas y características de vida útil más excelentes.

REIVINDICACIONES

1. Aditivo irreversible contenido en un material de cátodo para una batería secundaria,
 5 en el que el aditivo irreversible es un óxido representado por la siguiente fórmula química 1, y
 en el que el óxido tiene una estructura cristalina trigonal.



10 en la fórmula anterior, $-0,2 < a < 0,2$, $0 < b \leq 0,2$, $0 \leq c \leq 0,2$.

2. Aditivo irreversible según la reivindicación 1, en el que el óxido pertenece a un grupo espacial de P3-m1.

- 15 3. Aditivo irreversible según la reivindicación 1, en el que el óxido tiene una red cristalina de $a=3,0954\text{\AA}$, $c=5,0700\text{\AA}$ y $\gamma=120,00^\circ$.

4. Aditivo irreversible según la reivindicación 1, en el que el óxido es $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$.

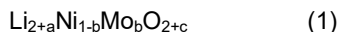
- 20 5. Material de cátodo que comprende el aditivo irreversible según la reivindicación 1 y un material de cátodo activo.

6. Material de cátodo según la reivindicación 5, en el que el contenido del aditivo irreversible es del 0,1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total del material del cátodo.

- 25 7. Batería secundaria que comprende un cátodo en el que un material de cátodo se recubre sobre un colector de corriente de cátodo,

30 en la que el material de cátodo incluye un aditivo irreversible que incluye un óxido representado por la siguiente fórmula química 1, y un material activo de cátodo, y

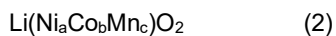
el aditivo irreversible tiene un sistema trigonal y se convierte en un sistema monoclinico dentro de un intervalo en el que el intervalo de funcionamiento de la batería secundaria es de 4,0 V o más.



35 en la fórmula anterior, $-0,2 < a < 0,2$, $0 < b \leq 0,2$, $0 \leq c \leq 0,2$.

- 40 8. Batería secundaria según la reivindicación 7, en la que el aditivo irreversible pertenece a un grupo espacial de C2/m cuando la estructura cristalina es un sistema de cristal monoclinico.

9. Batería secundaria según la reivindicación 7, en la que el material activo de cátodo comprende un óxido representado por la siguiente fórmula química 2.



45 en la fórmula anterior, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$.

- 50 10. Batería secundaria según la reivindicación 7, en la que la batería secundaria tiene una estructura en la que se construye un conjunto de electrodos en una caja de batería junto con un electrolito, en la que el conjunto de electrodos comprende:

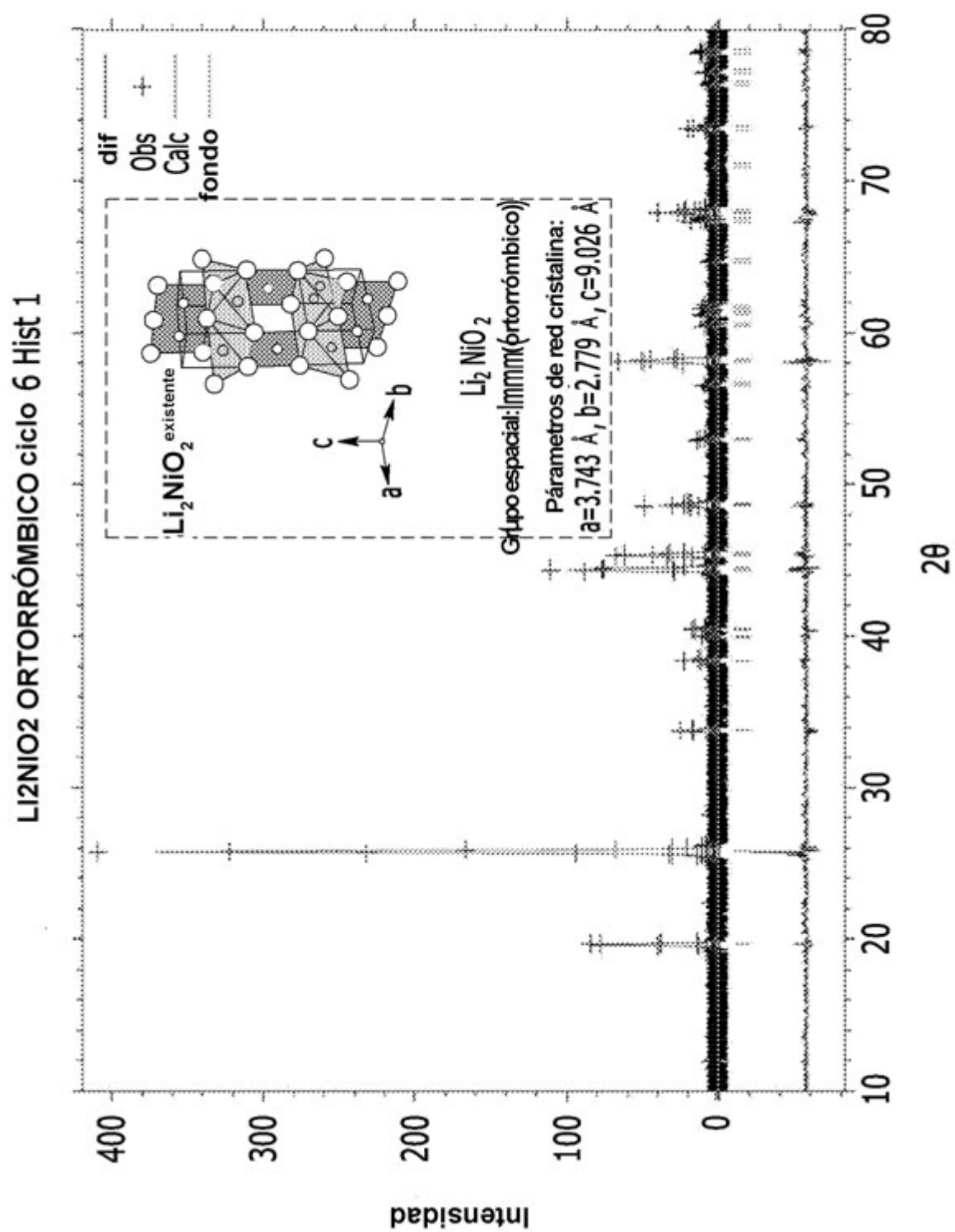
el cátodo;

55 un ánodo en el que un material de ánodo que incluye un material activo de ánodo se recubre sobre un colector de corriente de ánodo; y

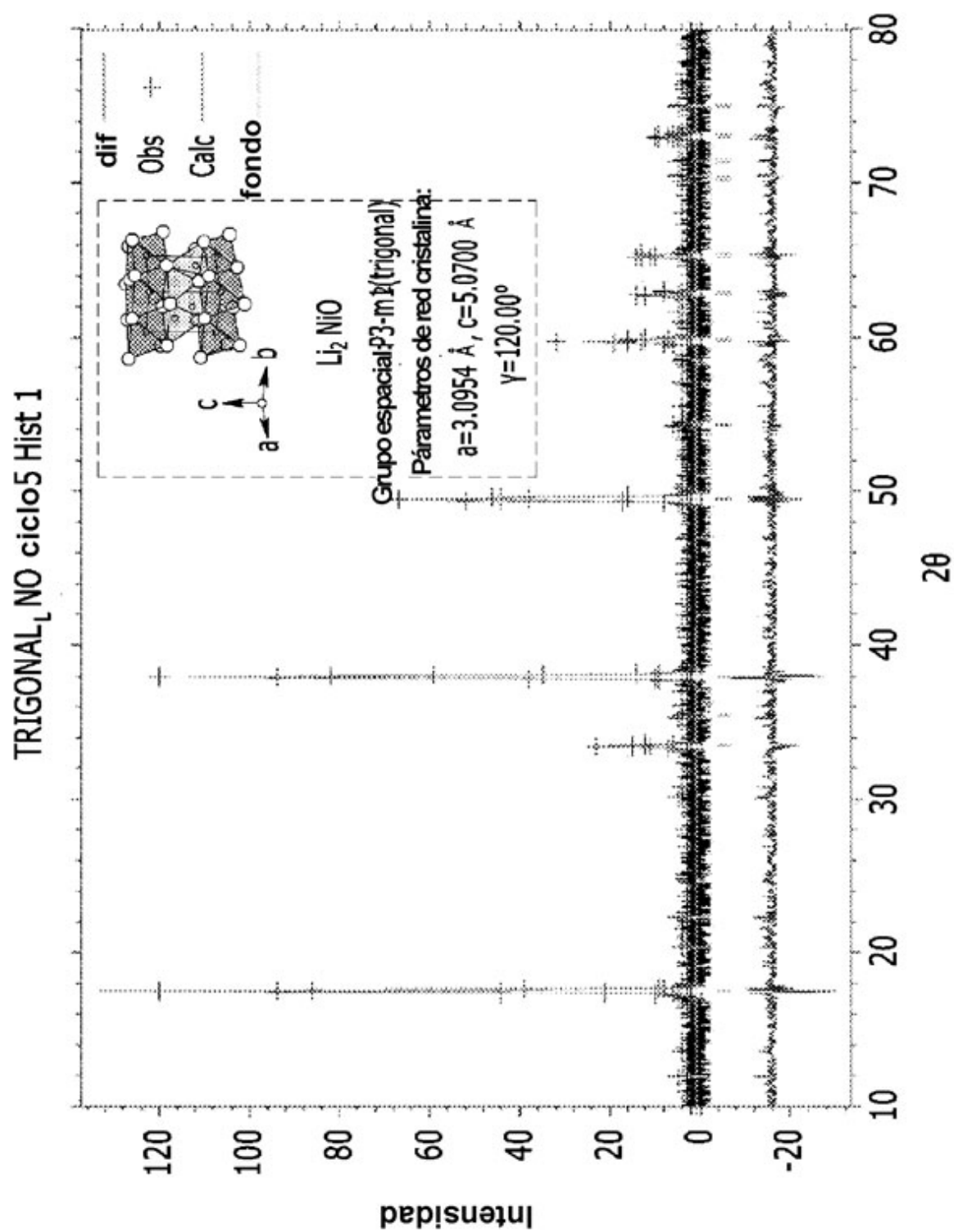
un separador que se interpone entre el cátodo y el ánodo.

- 60 11. Batería secundaria según la reivindicación 7, en la que la batería secundaria es una batería secundaria de litio.

【FIG. 1】



【FIG. 2】



【FIG. 3】

