

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 780**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 10/058 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2021 PCT/KR2021/002454**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2021 WO21172933**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2021 E 21760388 (5)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024 EP 4057394**

54 Título: **Aditivo irreversible, electrodo positivo que incluye el aditivo irreversible, y batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo**

30 Prioridad:

26.02.2020 KR 20200023935

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YOO, TAE GU;
 PARK, BYUNG CHUN;
 LEE, BO RAM;
 KIM, TAE GON;
 KWAK, MIN y
 JUNG, WANG MO**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 974 780 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, electrodo positivo que incluye el aditivo irreversible, y batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo

5

[Campo técnico]

Referencia cruzada a una solicitud relacionada

10 Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2020-0023935, presentada el 26 de febrero de 2020.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a un método de preparación de un aditivo irreversible de electrodo positivo para una batería secundaria, a un aditivo irreversible de electrodo positivo preparado de ese modo, a un electrodo positivo para una batería secundaria, que incluye el aditivo irreversible de electrodo positivo, y a una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo.

20 **[Antecedentes de la técnica]**

A medida que se desarrolla la tecnología para dispositivos móviles y aumenta la demanda de dispositivos móviles, está aumentando rápidamente la demanda de baterías secundarias como fuente de alimentación, y entre las baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente las baterías secundarias de litio que tienen una alta densidad de energía, un alto potencial de funcionamiento, una vida útil por ciclo prolongada y una baja tasa de autodescarga.

25

Las baterías secundarias de litio consisten generalmente en un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un separador y un electrolito y son baterías secundarias que se cargan y descargan mediante intercalación y desintercalación de iones de litio. Debido a que tienen características ventajosas como una alta densidad de energía, una gran fuerza electromotriz y la capacidad de presentar una alta capacidad, las baterías secundarias de litio se han aplicado en diversos campos.

30

Para realizar baterías secundarias de litio de alta capacidad, se han estudiado diversos métodos. Específicamente, se ha realizado un intento de realizar baterías secundarias de litio de alta capacidad usando un tipo o al menos dos tipos de materiales seleccionados entre LiCoO₂ (LCO), óxidos de metal compuestos de litio y manganeso (LiMnO₂, LiMn₂O₄, etc.), óxidos de metal compuestos de litio a base de níquel, cobalto y manganeso (LNCMO), en los que una parte de Ni se sustituye por Mn y Co, y similares como material activo de electrodo positivo incluido en el electrodo positivo para baterías secundarias de litio. Sin embargo, para aumentar de manera práctica la capacidad de las baterías secundarias de litio, no sólo es necesario mejorar la capacidad del electrodo positivo sino también la capacidad del electrodo negativo. Con este propósito, también se ha realizado un intento de usar un material activo de electrodo negativo a base de silicio con alta capacidad en el electrodo negativo. Sin embargo, en el caso de baterías que usan materiales activos de electrodo negativo a base de silicio, se descompone un electrolito para provocar la formación de una capa de interfase de electrolito sólido (SEI) en la superficie del material activo de electrodo negativo durante la carga inicial y, por consiguiente, se genera una capacidad irreversible. Debido a la generación de capacidad irreversible, disminuye la densidad de energía y, por tanto, no se usa suficientemente la capacidad teórica de las baterías secundarias.

35

40

45

50

Por tanto, para mejorar la capacidad irreversible, se añadió Li₂NiO₂, Li₂CuO₄, Li₆CoO₄, o similar como aditivo irreversible de electrodo positivo. En este caso, se sintetiza Li₂NiO₂ mediante un método en estado sólido de Li₂O y NiO y, debido a una baja velocidad de síntesis, Li₂O y NiO básicamente quedan como materiales sin reaccionar. Es difícil que los materiales sin reaccionar, Li₂O y NiO, presenten capacidad y, en particular, Li₂O puede convertirse en LiOH y Li₂CO₃, lo que conduce a la aparición de gelificación durante la fabricación de un electrodo positivo y a la generación de gas durante la carga/descarga y el almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria de litio.

55

[Documentos de la técnica relacionada]

60 **[Documentos de patentes]**

(Documento de patentes 1) Publicación de patente coreana no examinada n.º 2019-0056997

[Divulgación]

65

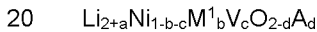
[Problema técnico]

La presente invención está dirigida a proporcionar un método de preparación de un aditivo irreversible de electrodo positivo, que es capaz de mejorar la velocidad de síntesis de un óxido compuesto de litio y níquel (por ejemplo, Li_2NiO_2), que es un aditivo irreversible de electrodo positivo, y reducir el contenido de materiales sin reaccionar Li_2O y NiO , suprimiendo de ese modo la gelificación durante la fabricación de un electrodo positivo y reduciendo la generación de gas durante la carga/descarga y el almacenamiento a alta temperatura de una batería secundaria de litio, un aditivo irreversible de electrodo positivo preparado de ese modo, y un electrodo positivo y una batería secundaria de litio que incluye el aditivo irreversible de electrodo positivo.

10 **[Solución técnica]**

Un aspecto de la presente invención proporciona un método de preparación de un aditivo irreversible de electrodo positivo para una batería secundaria, que incluye mezclar Li_2O , NiO y NH_4VO_3 y realizar un tratamiento térmico para preparar un óxido compuesto de litio y níquel representado por la fórmula química 1 a continuación, en el que se mezcla NH_4VO_3 en una cantidad de 1,5 a 6,5 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 .

[Fórmula química 1]

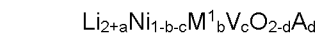


En la fórmula química 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Cu, Mg, Pt, Al, Co, P, W, Zr, Nb y B, A es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F, S, Cl y Br y se satisfacen $0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0,01 \leq c \leq 0,065$ y $0 \leq d \leq 0,2$.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método de fabricación de un electrodo positivo para una batería secundaria, que incluye: mezclar un aditivo irreversible de electrodo positivo para una batería secundaria preparado mediante el método descrito anteriormente, un material conductor y un aglutinante para preparar una suspensión de electrodo positivo; y aplicar la suspensión de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo para fabricar un electrodo positivo.

Todavía otro aspecto de la presente invención proporciona un aditivo irreversible de electrodo positivo para una batería secundaria, que incluye un óxido compuesto de litio y níquel representado por la fórmula química 1 a continuación, Li_2O y NiO , en el que el óxido compuesto de litio y níquel se incluye en una cantidad del 90 al 95% en peso con respecto al peso total del óxido compuesto de litio y níquel, Li_2O y NiO .

[Fórmula química 1]



En la fórmula química 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Cu, Mg, Pt, Al, Co, P, W, Zr, Nb y B, A es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F, S, Cl y Br, y se satisfacen $0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0,01 \leq c \leq 0,065$ y $0 \leq d \leq 0,2$.

Aún otro aspecto de la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria, que incluye el aditivo irreversible de electrodo positivo para una batería secundaria descrito anteriormente, un material conductor y un aglutinante.

Aún otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye: el electrodo positivo descrito anteriormente para una batería secundaria; un electrodo negativo dispuesto frente al electrodo positivo; y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

[Efectos ventajosos]

Según la presente invención, es posible suprimir la gelificación durante la fabricación de un electrodo positivo y reducir la generación de gas durante la carga/descarga y el almacenamiento a alta temperatura de una batería secundaria de litio mejorando la velocidad de síntesis de un óxido compuesto de litio y níquel (por ejemplo, Li_2NiO_2), que es un aditivo irreversible de electrodo positivo y que reduce el contenido de materiales sin reaccionar Li_2O y NiO .

60 **[Modos de la invención]**

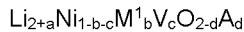
A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle para facilitar la comprensión de la presente invención. Los términos y expresiones usados en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a significados usados habitualmente o significados en los diccionarios y, basándose en el principio de que los inventores pueden definir adecuadamente conceptos de términos para describir su invención de la mejor manera, los términos y expresiones deben interpretarse con

significados y conceptos que concuerden con el espíritu tecnológico de la presente invención.

<Aditivo irreversible de electrodo positivo>

5 La presente invención proporciona un método de preparación de un aditivo irreversible de electrodo positivo para una batería secundaria, que incluye mezclar Li_2O , NiO y NH_4VO_3 y realizar un tratamiento térmico para preparar un óxido compuesto de litio y níquel representado por la fórmula química 1 a continuación, en el que se mezcla NH_4VO_3 en una cantidad de 1,5 a 6,5 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 .

10 [Fórmula química 1]



15 En la fórmula química 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Cu, Mg, Pt, Al, Co, P, W, Zr, Nb y B, A es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F, S, Cl y Br, y se satisfacen $0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0,01 \leq c \leq 0,065$ y $0 \leq d \leq 0,2$.

20 Según la presente invención, puesto que puede añadirse una cantidad específica de NH_4VO_3 además de Li_2O y NiO en la preparación del óxido compuesto de litio y níquel de la fórmula química 1 como aditivo irreversible de electrodo positivo para inducir el dopado con V, se mejora sustancialmente la velocidad de síntesis del óxido compuesto de litio y níquel de la fórmula química 1 y se reduce el contenido de materiales sin reaccionar Li_2O y NiO , dando como resultado una reducción de la generación de gas. Específicamente, cuando se añade una cantidad específicamente pequeña de NH_4VO_3 como fuente de dopado con V, el amonio de NH_4VO_3 provoca la formación de defectos en NiO en un intervalo de temperatura de 200 a 300 °C y, por tanto, puede aumentar el área de contacto entre Li_2O y el dopante V, mejorando de ese modo la velocidad de síntesis del óxido compuesto de litio y níquel de la fórmula química 1 y aumentando simultáneamente el efecto de dopado. Además, el vanadio (V) de NH_4VO_3 tiene efectos de reducción de impurezas, reducción de materiales sin reaccionar y reducción de la cantidad de generación de gas al disminuir el área de contacto con una disolución de electrolito y mejorar la velocidad de síntesis.

30 En la presente invención, la cantidad de NH_4VO_3 añadido puede ser de 1,5 a 6,5 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 . La cantidad de NH_4VO_3 añadido puede ser específicamente de 2 a 5,5 partes en peso, más específicamente de 3 a 5,5 partes en peso, e incluso más específicamente de 4 a 5,5 partes en peso, con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 . Cuando se mezcla NH_4VO_3 dentro del intervalo descrito anteriormente con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 , puede mejorarse sustancialmente la velocidad de síntesis del óxido compuesto de litio y níquel de la fórmula química 1, y puede reducirse la cantidad de generación de gas. Mientras tanto, cuando la cantidad de NH_4VO_3 añadido es menor de 1,5 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 , la velocidad de síntesis del óxido compuesto de litio y níquel puede mejorarse de manera insignificante, y cuando la cantidad de NH_4VO_3 añadido supera las 6,5 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 , se vuelve predominante una reacción de reducción de NiO , y similares con relación a una reacción de formación de un óxido compuesto de litio y níquel debido a la presencia de amonio en exceso y, por tanto, puede disminuir la velocidad de síntesis del óxido compuesto de litio y níquel.

45 En el óxido compuesto de litio y níquel de la fórmula química 1 preparado tal como se describió anteriormente, un intervalo de c, es decir, una proporción molar de vanadio (V), puede satisfacer $0,01 \leq c \leq 0,065$, específicamente $0,015 \leq c \leq 0,055$, más específicamente $0,025 \leq c \leq 0,055$, e incluso más específicamente $0,035 \leq c \leq 0,055$. Cuando el vanadio (V) está contenido dentro del intervalo descrito anteriormente, puede mejorarse la velocidad de síntesis del óxido compuesto de litio y níquel de la fórmula química 1 y puede producirse un efecto de reducción de gas.

50 Pueden mezclarse Li_2O y NiO en una razón molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{NiO}$ de 0,9 a 1,1, específicamente de 0,92 a 1,05 y más específicamente de 0,95 a 1,03. Cuando se mezclan Li_2O y NiO en el intervalo de razón molar descrito anteriormente, se usa una cantidad apropiada de Li para producir un óxido compuesto de litio y níquel y, por tanto, puede reducirse un material sin reaccionar Li_2O .

55 Puede realizarse el tratamiento térmico a de 600 y 800 °C, específicamente de 650 a 750 °C, y más específicamente de 670 a 720 °C. Cuando se realiza el tratamiento térmico a la temperatura descrita anteriormente, puede obtenerse cristalinidad al máximo mientras se maximiza la velocidad de síntesis del óxido compuesto de litio y níquel. Puede realizarse el tratamiento térmico específicamente bajo una atmósfera inerte (por ejemplo, N_2 , Ar) durante de 10 a 20 horas.

60 El óxido compuesto de litio y níquel preparado tal como se describió anteriormente puede representarse mediante la fórmula química 1, y el óxido representado por la fórmula química 1 puede contener litio y níquel en una razón molar de 1,5 a 2:1, específicamente en una razón molar de 1,8 a 2:1, y más específicamente en una razón molar de 2:1. Específicamente, el óxido compuesto de litio y níquel representado por la fórmula química 1 puede ser $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-c}\text{V}_c\text{O}_2$ (c' oscila entre 0,01 y 0,065, específicamente, entre 0,015 y 0,055, más específicamente, entre 0,025 y 0,055, e

incluso más específicamente, entre 0,035 y 0,055). Cuando la razón molar de litio y níquel satisface el intervalo descrito anteriormente, puede formarse de manera estable una estructura cristalina ortorrómbica y puede reducirse la cantidad de generación de gas mediante dopado con vanadio (V) en la razón de contenido descrita anteriormente.

5 Según la presente invención, puesto que se añade NH_4VO_3 junto con Li_2O y NiO en la preparación del óxido compuesto de litio y níquel de la fórmula química 1 como aditivo irreversible de electrodo positivo, puede mejorarse la velocidad de síntesis del óxido compuesto de litio y níquel, y puede reducirse el contenido de materiales sin reaccionar Li_2O y NiO . Como resultado, disminuye la conversión de Li_2O en LiOH y Li_2CO_3 y, por tanto, puede disminuir la reactividad con una disolución de electrolito y puede reducirse la generación de gas.

10 Además, la presente invención proporciona un aditivo irreversible de electrodo positivo preparado mediante el método descrito anteriormente.

15 El aditivo irreversible de electrodo positivo incluye un óxido compuesto de litio y níquel representado por la fórmula química 1 a continuación, Li_2O y NiO e incluye el óxido compuesto de litio y níquel en una cantidad del 90 al 95% en peso con respecto al peso total del óxido compuesto de litio y níquel, Li_2O y NiO .

[Fórmula química 1]

20 $\text{Li}_{2+a}\text{Ni}_{1-b-c}\text{M}^1_b\text{V}_c\text{O}_{2-d}\text{A}_d$

En la fórmula química 1,

25 M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Cu, Mg, Pt, Al, Co, P, W, Zr, Nb y B, A es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F, S, Cl y Br, y se satisfacen $0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0,01 \leq c \leq 0,065$ y $0 \leq d \leq 0,2$.

30 En el óxido compuesto de litio y níquel de la fórmula química 1, un intervalo de c, es decir, una proporción molar de vanadio (V) puede satisfacer específicamente $0,015 \leq c \leq 0,055$, más específicamente $0,025 \leq c \leq 0,055$, e incluso más específicamente $0,035 \leq c \leq 0,055$. Cuando el vanadio (V) está contenido dentro del intervalo descrito anteriormente, puede mejorarse la velocidad de síntesis del óxido compuesto de litio y níquel y puede producirse un efecto de reducción de gas.

35 El aditivo irreversible de electrodo positivo puede incluir el óxido compuesto de litio y níquel en una cantidad del 90 al 95% en peso, específicamente del 91 al 95% en peso, y más específicamente del 92 al 95% en peso, con respecto al peso total del óxido compuesto de litio y níquel, Li_2O y NiO . Puede considerarse que esto es el resultado de mejorar la velocidad de síntesis mediante la adición de NH_4VO_3 . Mientras tanto, el aditivo irreversible de electrodo positivo puede incluir el material sin reaccionar Li_2O en una cantidad del 5% en peso o menos, específicamente el 4% en peso o menos, y más específicamente el 3% en peso o menos, con respecto al peso total del óxido compuesto de litio y níquel, Li_2O y NiO . Además, el aditivo irreversible de electrodo positivo puede incluir el material sin reaccionar NiO en una cantidad del 9% en peso o menos, específicamente el 8% en peso o menos, y más específicamente el 7% en peso o menos, con respecto al peso total del óxido compuesto de litio y níquel, Li_2O y NiO . Puede considerarse que puede reducirse el contenido de los materiales sin reaccionar Li_2O y NiO como resultado de mejorar la velocidad de síntesis mediante síntesis con la adición de NH_4VO_3 .

45 <Electrodo positivo y batería secundaria de litio>

Además, la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria y una batería secundaria de litio, cualquiera de los que puede incluir el aditivo irreversible de electrodo positivo preparado tal como se describió anteriormente.

50 Específicamente, el electrodo positivo para una batería secundaria incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo y que incluye el material activo de electrodo positivo.

55 En el electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad. Por ejemplo, como colector de corriente de electrodo positivo puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio, plata, o similar. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de $3 \mu\text{m}$ a $500 \mu\text{m}$ y tener irregularidades finas formadas en la superficie del mismo para aumentar la adhesión del material activo de electrodo positivo. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en cualquiera de diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un material poroso, una espuma, una tela no tejida, y similares.

65 Además, la capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un material conductor y un aglutinante además del aditivo irreversible de electrodo positivo descrito anteriormente.

En este caso, el material conductor se usa para conferir conductividad al electrodo, y puede usarse sin limitación particular cualquier material conductor que no provoque un cambio químico en la batería y que tenga conductividad electrónica. Los ejemplos específicos del material conductor incluyen: grafito tal como grafito natural, grafito artificial, o similar; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, fibra de carbono, o similar; un polvo de metal o fibra de metal que contiene cobre, níquel, aluminio, plata, o similar; una fibra corta microcristalina conductora tal como óxido de zinc, titanato de potasio, o similar; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio, o similar; y un polímero conductor tal como un derivado de polifenileno o similar, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. El material conductor puede incluirse normalmente en una cantidad del 1 al 30% en peso con respecto al peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El aglutinante sirve para mejorar la cohesión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente de electrodo positivo. Los ejemplos específicos del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, caucho de monómero de etileno-propileno-dieno (caucho EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 al 30% en peso con respecto al peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

Además, la capa de material activo de electrodo positivo puede incluir adicionalmente un material activo de electrodo positivo distinto del aditivo irreversible de electrodo positivo. Como ejemplo específico, pueden usarse sin limitación óxidos de metales de transición y litio usados normalmente como material activo de electrodo positivo, y específicamente, óxidos de metales de transición y litio que contienen uno o más cationes de metales de transición seleccionados del grupo que consiste en cobalto (Co), níquel (Ni) y manganeso (Mn). Por ejemplo, el material activo de electrodo positivo incluye: un compuesto estratificado tal como un óxido de litio y cobalto (LiCoO_2), un óxido de litio y níquel (LiNiO_2), o similar; un óxido de litio y manganeso tal como la fórmula química $\text{Li}_{1+n}\text{Mn}_{2-n}\text{O}_4$ (donde n = de 0 a 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 , o similar; un óxido de litio y níquel de tipo sitio de Ni representado por la fórmula química $\text{LiNi}_{1-m}\text{M}^a_m\text{O}_2$ (donde $\text{M}^a = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga}$, m = de 0,01 a 0,3); un óxido compuesto de litio y manganeso representado por la fórmula química $\text{LiMn}_{2-z}\text{M}^b_z\text{O}_2$ (donde $\text{M}^b = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta}$, z = de 0,01 a 0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M}^c\text{O}_8$ (donde $\text{M}^c = \text{Fe, Co, Ni, Cu o Zn}$); un óxido compuesto de litio y manganeso representado por $\text{LiNi}_r\text{Mn}_{2-r}\text{O}_4$ (donde r = de 0,01 a 1) y que tiene una estructura de tipo espinela, un compuesto de fosfato de litio y hierro (LiFePO_4), y similares, pero la presente invención no se limita a los mismos. Alternativamente, como material activo de electrodo positivo, puede incluirse un óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula química 2 a continuación.

[Fórmula química 2]



En la fórmula química 2, Q es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo y Cr, y se satisfacen $0,9 \leq x \leq 1,5$, $0 \leq y_1 \leq 0,5$, $0 \leq z_1 \leq 0,5$, $0 \leq s_1 \leq 0,1$ y $-0,1 \leq \delta \leq 1,0$.

El electrodo positivo puede fabricarse mediante un método típico de fabricación de un electrodo positivo, excepto que se usa el aditivo irreversible de electrodo positivo descrito con anterioridad. Específicamente, el electrodo positivo puede fabricarse mezclando el aditivo irreversible de electrodo positivo descrito anteriormente, un aglutinante, un material conductor y, de manera opcional, un material activo de electrodo positivo adicional, para preparar una suspensión de electrodo positivo, y aplicando la suspensión de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado y prensado con rodillos. En este caso, los tipos y contenidos del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor se han descrito anteriormente.

Como disolvente, puede usarse un disolvente usado generalmente en la técnica, y los ejemplos del disolvente incluyen dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, agua, y similares, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. El disolvente se usa en una cantidad suficiente para disolver o dispersar el material activo de electrodo positivo, el material conductor y el aglutinante y para tener una viscosidad capaz de lograr una uniformidad de grosor excelente tras la aplicación posterior para fabricar el electrodo positivo teniendo en cuenta el grosor de una suspensión aplicada y el rendimiento de fabricación.

Según otro método, el electrodo positivo puede fabricarse laminando, sobre un colector de corriente de electrodo positivo, una película obtenida mediante colada de la suspensión de electrodo positivo sobre un soporte independiente y retirándola del soporte.

Todavía otro aspecto de la presente invención proporciona un dispositivo electroquímico que incluye el electrodo positivo descrito anteriormente. El dispositivo electroquímico puede ser específicamente una batería, un condensador o similar, y más específicamente, una batería secundaria de litio.

La batería secundaria de litio incluye específicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto frente al electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito. El electrodo positivo se ha descrito anteriormente. Además, la batería secundaria de litio puede incluir adicionalmente de manera opcional: un recipiente de batería que alberga un conjunto de electrodos que incluye el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador; y un elemento de sellado que sella el recipiente de batería.

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

El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga una alta conductividad. Por ejemplo, pueden usarse como colector de corriente de electrodo negativo cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio, plata, o similar, una aleación de aluminio-cadmio, o similar. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener normalmente un grosor de $3\ \mu\text{m}$ a $500\ \mu\text{m}$ y tener irregularidades finas formadas en la superficie del mismo para aumentar la adhesión de un material activo de electrodo negativo como el colector de corriente de electrodo positivo. Adicionalmente, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en cualquiera de diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un material poroso, una espuma, una tela no tejida, y similares.

La capa de material activo de electrodo negativo incluye un material activo de electrodo negativo y, de manera opcional, un aglutinante y un material conductor. Por ejemplo, la capa de material activo de electrodo negativo puede formarse aplicando una composición para formar un electrodo negativo, que incluye un material activo de electrodo negativo y, de manera opcional, un aglutinante y un material conductor, sobre un colector de corriente de electrodo negativo y luego secando el mismo, o laminando, sobre un colector de corriente de electrodo negativo, una película obtenida mediante colada de la composición para formar un electrodo negativo sobre un soporte independiente y retirándola del soporte.

Como material activo de electrodo negativo, puede usarse un compuesto que permita la intercalación y desintercalación reversibles de litio. Los ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo incluyen: un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizada, carbono amorfo, o similar; un compuesto metálico capaz de alearse con litio, tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, una aleación de Si, una aleación de Sn, una aleación de Al, o similar; un óxido de metal capaz de dopar y desdopar litio, tal como SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , óxido de vanadio u óxido de litio y vanadio; y 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, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. Además, puede usarse una película delgada de metal de litio como material activo de electrodo negativo. Además, como material de carbono, pueden usarse tanto carbono de baja cristalinidad como carbono de alta cristalinidad. Los ejemplos representativos del carbono de baja cristalinidad incluyen carbono blando y carbono duro, y los ejemplos representativos del carbono de alta cristalinidad incluyen grafito artificial o grafito natural amorfo, laminar, en escamas, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirrolítico, fibra de carbono a base de brea de mesofase, micropérlas de mesocarbono, breas de mesofase y carbono calcinado a alta temperatura tal como coques derivados de petróleo o de brea de alquitrán de hulla, y similares. Para mejorar la capacidad, específicamente, puede usarse un material activo de electrodo negativo a base de Si como material activo de electrodo negativo.

Además, el aglutinante y el material conductor son los mismos que los descritos para el electrodo positivo.

Mientras tanto, en la batería secundaria de litio, el separador sirve para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona un paso para la migración de iones de litio. Como separador, puede usarse sin limitación particular cualquier separador que se use normalmente en una batería secundaria de litio y, en particular, se prefiere un separador que presente baja resistencia a la migración de iones de electrolito y que tenga una excelente capacidad de impregnación de electrolito. Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa realizada 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, un copolímero de etileno/metacrilato, o similar o una estructura apilada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse una tela no tejida porosa típica, por ejemplo, una tela no tejida realizada de fibra de vidrio de alto punto de fusión, fibra de poli(tereftalato de etileno), o similar. Además, para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o material polimérico y que tiene, de manera opcional, una estructura de una capa o de múltiples capas.

Además, como electrolito usado en la presente invención, puede usarse un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito sólido inorgánico, un electrolito inorgánico de tipo fundido, o similar, que puede usarse en la fabricación de la batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a lo mismo.

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

Como disolvente orgánico, puede usarse sin limitación particular cualquier disolvente que pueda funcionar como medio a través del cual pueden migrar iones que participan en una reacción electroquímica de la batería. Específicamente, el disolvente orgánico puede ser: un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona, o similar; un disolvente a base de éter tal como dibutil éter, tetrahidrofurano, o similar; un disolvente a base de cetona tal como ciclohexanona, o similar; un disolvente a base de hidrocarburo aromático tal como benceno, fluorobenceno, o similar; un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metil-etilo (MEC), carbonato de etil-metilo (EMC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), o similar; un disolvente a base de alcohol tal como alcohol etílico, alcohol isopropílico, o similar; un nitrilo tal como R-CN (R es un grupo hidrocarbonado C2-C20 con una estructura lineal, ramificada o cíclica y puede incluir un anillo aromático unido con doble enlace o un enlace éter), o similar; una amida tal como dimetilformamida, o similar; dioxolano tal como 1,3-dioxolano, o similar; o sulfolano. Entre los enumerados anteriormente, se prefiere el disolvente a base de carbonato y se prefiere más una mezcla de un compuesto a base de carbonato cíclico con alta conductividad iónica y alta permitividad (por ejemplo, EC, PC, etc.) y un compuesto a base de carbonato lineal con baja viscosidad. (por ejemplo, EMC, DMC, DEC, etc.), que pueden aumentar el rendimiento de carga/descarga de la batería. En este caso, cuando se usa una mezcla obtenida mezclando el compuesto a base de carbonato cíclico y el compuesto a base de carbonato lineal en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, puede mostrarse un rendimiento de electrolito excelente.

Como sal de litio, puede usarse sin limitación particular cualquier compuesto que sea capaz de proporcionar iones de litio usados en una batería secundaria de litio. Específicamente, como sal de litio, pueden usarse LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, o similar. La sal de litio se usa preferiblemente en una concentración de 0,1 a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está dentro del intervalo descrito anteriormente, el electrolito tiene niveles apropiados de conductividad y viscosidad y, por tanto, puede presentar un excelente rendimiento de electrolito, y los iones de litio pueden migrar eficazmente.

Además de los componentes de electrolito descritos anteriormente, el electrolito puede incluir adicionalmente al menos un aditivo seleccionado de un compuesto a base de carbonato de haloalquileo tal como carbonato de difluoroetileno, y similares, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexametilfosfórica, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, un colorante de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituída, imidazolidina N,N-sustituída, un dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, y similares con el propósito de mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir una disminución de la capacidad de la batería, mejorar la capacidad de descarga de la batería, o similar. En este caso, el aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso total del electrolito.

Puesto que la batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención presenta de manera estable una capacidad de descarga excelente, características de salida excelentes y una tasa de retención de capacidad excelente, es útil en los campos de dispositivos portátiles tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales, y similares y vehículos eléctricos tales como vehículos híbridos eléctricos (VHE), y similares.

Por consiguiente, aún otro aspecto de la presente invención proporciona un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un paquete de batería que incluye el módulo de batería.

El módulo de batería o paquete de batería puede usarse como fuente de alimentación para uno o más dispositivos de tamaño mediano a grande seleccionados de herramientas eléctricas; vehículos eléctricos (VE), vehículos híbridos eléctricos y vehículos híbridos eléctricos enchufables (VHEE); y sistemas para almacenar energía eléctrica.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle con referencia a realizaciones para que los expertos en la técnica puedan llevar a cabo fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede realizarse de varias formas diferentes y, por tanto, no se limita a las realizaciones descritas en el presente documento.

Ejemplo 1

Se mezclaron Li_2O y NiO de manera que la razón molar Li/Ni fue de 2,0, y se mezcló NH_4VO_3 con los mismos en una cantidad de 2 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 . Después de eso, se realizó un tratamiento térmico a 685 °C bajo una atmósfera de N_2 durante 10 horas para preparar un aditivo irreversible de electrodo positivo representado por $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,982}\text{V}_{0,018}\text{O}_2$.

Ejemplo 2

Se preparó un aditivo irreversible de electrodo positivo representado por $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,972}\text{V}_{0,028}\text{O}_2$ de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezcló NH_4VO_3 en una cantidad de 3 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 .

Ejemplo 3

5 Se preparó un aditivo irreversible de electrodo positivo representado por $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,963}\text{V}_{0,037}\text{O}_2$ de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezcló NH_4VO_3 en una cantidad de 4 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 .

Ejemplo 4

10 Se preparó un aditivo irreversible de electrodo positivo representado por $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,948}\text{V}_{0,052}\text{O}_2$ de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezcló NH_4VO_3 en una cantidad de 5,5 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 .

Ejemplo comparativo 1

15 Se preparó un aditivo irreversible de electrodo positivo representado por Li_2NiO_2 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que no se mezcló NH_4VO_3 .

Ejemplo comparativo 2

20 Se preparó un aditivo irreversible de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezcló VO en una cantidad de 3 partes en peso en lugar de NH_4VO_3 .

Ejemplo comparativo 3

25 Se preparó un aditivo irreversible de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezcló NH_4Cl en una cantidad de 3 partes en peso en lugar de NH_4VO_3 .

Ejemplo comparativo 4

30 Se preparó un aditivo irreversible de electrodo positivo representado por $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,991}\text{V}_{0,009}\text{O}_2$ de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezcló NH_4VO_3 en una cantidad de 1 parte en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 .

Ejemplo comparativo 5

35 Se preparó un aditivo irreversible de electrodo positivo representado por $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,933}\text{V}_{0,067}\text{O}_2$ de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezcló NH_4VO_3 en una cantidad de 7 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 .

[Ejemplo experimental 1: análisis mediante XRD]

45 Se obtuvieron los datos de difracción de rayos X (XRD) para los aditivos irreversibles de electrodo positivo preparados según los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 5 y luego se analizaron, y se muestran los resultados de los mismos en la tabla 1 a continuación.

A continuación se muestran un instrumento de medición mediante XRD, un método de preparación de muestras y las condiciones de medición. Se analizaron los datos de XRD mediante un método de refinamiento de Rietveld usando el modelo estructural completo de las fases presentes en una muestra.

- 50
- Instrumento: XRD-12-D8 Endeavor 2 equipado con un detector Lynxeye XE-T
 - Método de preparación de muestras: Se preparó una muestra poniendo polvo en el surco en el centro de un soporte de polvo general y nivelando la superficie, es decir, haciendo que la altura del polvo fuese igual a la altura del borde del soporte, usando un portaobjetos de vidrio.
 - 55 - Condiciones de análisis:
 - Intervalo de medición (2 theta): de 10° a 90°
 - Tamaño de escalón (2 theta): 0,006°
 - Tiempo de medición (tiempo/escalón): 38,4 s
 - Rayos X (Cu): 40 kV y 40 mA
 - 60 - Rendija de divergencia: 0,2°
 - Radios del goniómetro: 200,5 mm

[Tabla 1]

	Óxido compuesto de litio y níquel (% en peso)	Li ₂ O (% en peso)	NiO (% en peso)
Ejemplo 1	91,7	2,9	5,4
Ejemplo 2	90,3	2,8	6,9
Ejemplo 3	92,4	2,4	5,2
Ejemplo 4	91,0	0,1	8,9
Ejemplo comparativo 1	88,7	4,9	6,4
Ejemplo comparativo 2	no sintetizado	-	-
Ejemplo comparativo 3	89,2	2	8,8
Ejemplo comparativo 4	89,6	3	7,4
Ejemplo comparativo 5	86,5	7	6,5

Haciendo referencia a la tabla 1, los ejemplos 1 a 4 mostraron velocidades de síntesis aumentadas de un óxido compuesto de litio y níquel y cantidades reducidas de materiales sin reaccionar Li₂O y NiO en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 5. Como referencia, en el caso del ejemplo comparativo 5, se volvió predominante una reacción de reducción de NiO, y similares, con relación a una reacción de formación de un óxido compuesto de litio y níquel debido a la presencia de amonio en exceso en la preparación de un aditivo irreversible de electrodo positivo y, por tanto, se degradó la velocidad de síntesis de un óxido compuesto de litio y níquel.

[Ejemplo experimental 2: Evaluación del rendimiento de la batería]

Se mezclaron cada uno de los aditivos irreversibles de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 y 3 a 5, un material conductor Super-P y un aglutinante de PVDF, en una razón en peso de 95:2:3 en un disolvente de N-metil-pirrolidona para preparar una suspensión de electrodo positivo, y luego se aplicó la suspensión sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio, se secó a 100 °C y luego se prensó con rodillos para fabricar un electrodo positivo.

Como electrodo negativo se usó metal de litio.

Se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo fabricados para fabricar un conjunto de electrodos. Luego, se colocó el conjunto de electrodos en el interior de una carcasa y se inyectó una disolución de electrolito en la carcasa para fabricar una batería secundaria de litio. En este caso, se preparó la disolución de electrolito disolviendo hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) 1,0 M en un disolvente orgánico que contenía carbonato de etileno, carbonato de etil-metilo y carbonato de dietilo (razón de mezclado volumétrica EC/EMC/DEC = 3/4/3).

Se cargó a 25 °C cada celda de batería secundaria de litio fabricada, en el modo de CC/CV de 0,1 C hasta 4,25 V (corriente final: 1/20 C) y se descargó a una corriente constante de 0,1 C hasta 2,5 V, y se midieron las capacidades de carga y descarga de la misma. Luego, se midió un cambio en el volumen de la monocelda usando un volumómetro, al que se aplica la medición de volumen de Arquímedes, para medir la cantidad de generación de gas en el ciclo 50, y se muestran los resultados de la misma en la siguiente tabla 2.

[Tabla 2]

	Capacidad de carga (mAh/g)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Cantidad de generación de gas (en el ciclo 50) (μl/g)
Ejemplo 1	395,2	147,01	7,15
Ejemplo 2	390,6	145,7	6,90
Ejemplo 3	398,3	149,4	6,83
Ejemplo 4	397,1	149,7	4,67
Ejemplo comparativo 1	376,3	145,4	8,3
Ejemplo comparativo 3	386,9	149,4	7,85
Ejemplo comparativo 4	390,1	144,4	7,89
Ejemplo comparativo 5	400,0	135,7	5,24

5 Haciendo referencia a la tabla 2, puede observarse que los ejemplos 1 a 4 presentaron características de capacidad mejoradas y cantidades de generación de gas reducidas en el ciclo 50 en comparación con los ejemplos comparativos 1, 3 y 4. Mientras tanto, el ejemplo comparativo 5 tenía un alto contenido de impurezas debido a una baja velocidad de síntesis de un óxido compuesto de litio y níquel y, por consiguiente, se produjo la gelificación más grave en la fabricación de un electrodo positivo.

10 [Ejemplo experimental 3: Evaluación del almacenamiento a alta temperatura]

15 Se fabricó una celda de batería secundaria de litio usando cada uno de los aditivos irreversibles de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1, 3 y 4 como en el ejemplo experimental 2, excepto que se usó un electrodo negativo, que se fabricó mezclando grafito como material activo de electrodo negativo, un material conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVDF en una razón en peso de 95:1:4 en un disolvente de N-metil-pirrolidona para preparar una composición para formar un electrodo negativo y aplicando la composición sobre una superficie de un colector de corriente de cobre.

20 Se cargó cada monocelda de batería secundaria de litio fabricada en el modo de CC/CV de 0,1 C hasta 4,2 V (corriente final: 1/20 C). Se almacenó la monocelda cargada, en una cámara ajustada a 60 °C durante 4 semanas, y luego se midió un cambio en el volumen de la monocelda usando un volumómetro, al que se aplica la medición de volumen de Arquímedes, para evaluar la cantidad de generación de gas. Se muestran los resultados de la misma en la siguiente tabla 3.

25 [Tabla 3]

	Cantidad de generación de gas (μl/g)
Ejemplo 1	4,04
Ejemplo 2	3,35
Ejemplo 3	2,67
Ejemplo 4	2,02
Ejemplo comparativo 1	4,30
Ejemplo comparativo 3	5,07
Ejemplo comparativo 4	4,10

30 Haciendo referencia a la tabla 3, puede observarse que los ejemplos 1 a 4 presentaron cantidades de generación de gas sustancialmente reducidas después de un almacenamiento durante 4 semanas en comparación con los ejemplos comparativos 1, 3 y 4.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un aditivo irreversible de electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el método:
- mezclar Li_2O , NiO y NH_4VO_3 y realizar un tratamiento térmico para preparar un óxido compuesto de litio y níquel representado por la fórmula química 1 a continuación,
- en el que se mezcla el NH_4VO_3 en una cantidad de 1,5 a 6,5 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 :
- [Fórmula química 1]
- $$\text{Li}_{2+a}\text{Ni}_{1-b-c}\text{M}^1_b\text{V}_c\text{O}_{2-d}\text{A}_d$$
- en la fórmula química 1,
- M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Cu, Mg, Pt, Al, Co, P, W, Zr, Nb y B, A es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F, S, Cl y Br, y se satisfacen $0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0,01 \leq c \leq 0,065$ y $0 \leq d \leq 0,2$.
2. Método según la reivindicación 1, en el que se mezcla el NH_4VO_3 en una cantidad de 2 a 5,5 partes en peso con respecto a un total de 100 partes en peso de Li_2O , NiO y NH_4VO_3 .
3. Método según la reivindicación 1, en el que, en la fórmula química 1, se satisface $0,015 \leq c \leq 0,055$.
4. Método según la reivindicación 1, en el que se mezclan Li_2O y NiO en una razón molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{NiO}$ de 0,9 a 1,1.
5. Método según la reivindicación 1, en el que se realiza el tratamiento térmico a de 600 a 800 °C.
6. Método según la reivindicación 1, en el que el óxido compuesto de litio y níquel es $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-c}\text{V}_c\text{O}_2$ (c' oscila entre 0,01 y 0,065).
7. Método de fabricación de un electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el método:
- mezclar un aditivo irreversible de electrodo positivo para una batería secundaria preparada según la reivindicación 1, un material conductor y un aglutinante para preparar una suspensión de electrodo positivo; y
- aplicar la suspensión de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo para fabricar un electrodo positivo.
8. Aditivo irreversible de electrodo positivo para una batería secundaria, que comprende un óxido compuesto de níquel y litio representado por la fórmula química 1 a continuación, Li_2O y NiO ,
- en el que el óxido compuesto de litio y níquel se incluye en una cantidad del 90 al 95% en peso con respecto al peso total del óxido compuesto de litio y níquel, Li_2O y NiO :
- [Fórmula química 1]
- $$\text{Li}_{2+a}\text{Ni}_{1-b-c}\text{M}^1_b\text{V}_c\text{O}_{2-d}\text{A}_d$$
- en la fórmula química 1,
- M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Cu, Mg, Pt, Al, Co, P, W, Zr, Nb y B, A es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F, S, Cl y Br, y se satisfacen $0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0,01 \leq c \leq 0,065$ y $0 \leq d \leq 0,2$.
9. Aditivo irreversible de electrodo positivo según la reivindicación 8, en el que, en la fórmula química 1, se satisface $0,015 \leq c \leq 0,055$.
10. Electrodo positivo para una batería secundaria, que comprende el aditivo irreversible de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 8, un material conductor y un aglutinante.

11. Bateria secundaria de litio, que comprende:
el electrodo positivo para una bateria secundaria según la reivindicación 10;
- 5 un electrodo negativo dispuesto frente al electrodo positivo; y
un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.