

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 290**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
C01B 35/12 (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2019** **PCT/KR2019/000970**
87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2019** **WO19147017**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2019** **E 19744539 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2024** **EP 3712989**

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

30 Prioridad:

24.01.2018 KR 20180008909

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BAEK, SO RA;
KANG, MIN SUK;
LEE, SANG WOOK;
JUNG, WANG MO;
LEE, DONG HUN;
JEON, HYE LIM y
LHO, EUN SOL

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 981 290 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material activo de electrodo positivo para batería secundaria, método de preparación del mismo y batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo

Campo técnico

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

Antecedentes de la técnica

Recientemente, con la rápida expansión de los dispositivos electrónicos que usan baterías, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos, ha aumentado rápidamente la demanda de baterías secundarias con una capacidad relativamente alta, así como tamaño pequeño y peso ligero. Particularmente, dado que una batería secundaria de litio es ligera y presenta alta densidad de energía, la batería secundaria de litio se encuentra en el centro de atención como fuente de alimentación de accionamiento para dispositivos portátiles. Por consiguiente, se han llevado a cabo activamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de la batería secundaria de litio.

En la batería secundaria de litio en un estado en el que con una disolución de electrolito orgánico o una disolución de electrolito polimérico se llena entre un electrodo positivo y un electrodo negativo que están formados respectivamente de materiales activos capaces de intercalar y desintercalar iones de litio, se produce energía eléctrica mediante reacciones de oxidación y reducción cuando los iones de litio se intercalan/desintercalan en/desde el electrodo positivo y el electrodo negativo.

Como material activo de electrodo positivo de la batería secundaria de litio se ha usado óxido de litio-cobalto (LiCoO_2), óxido de litio-níquel (LiNiO_2), óxido de litio-manganeso (LiMnO_2 o LiMn_2O_4 , etc.) o un compuesto de fosfato de litio-hierro (LiFePO_4). Además, como método para mejorar la baja estabilidad térmica mientras se mantiene una excelente capacidad reversible del LiNiO_2 , se ha desarrollado un óxido compuesto de litio-metal (a continuación en el presente documento, denominado simplemente "óxido compuesto de litio-metal de transición basado en NCM"), en el que una porción de níquel (Ni) se sustituye por cobalto (Co) y manganeso (Mn). Sin embargo, dado que las características de capacidad de los óxidos compuestos de litio-metal de transición basados en NCM convencionalmente desarrollados son insuficientes, los óxidos compuestos de litio-metal de transición basados en NCM han estado limitados en cuanto a aplicación.

Con el fin de abordar tal limitación, recientemente se han realizado estudios para aumentar el contenido de níquel (Ni) en los óxidos compuestos de litio-metal de transición basados en NCM. Sin embargo, con respecto a un material activo de electrodo positivo con alto contenido de Ni que tiene un alto contenido de níquel, dado que la estabilidad estructural y la estabilidad química del material activo son bajas, existe una limitación en que se reduce rápidamente la estabilidad térmica. Además, dado que se aumentan los subproductos de litio presentes en forma de LiOH y Li_2CO_3 sobre la superficie del material activo de electrodo positivo a medida que se aumenta el contenido de níquel en el material activo, se produce un fenómeno de hinchamiento y, por tanto, pueden reducirse la vida útil y la estabilidad de la batería.

Además, si se aumenta la concentración de manganeso (Mn) para mejorar la estabilidad térmica del material activo de electrodo positivo con alto contenido de Ni, se reduce la resistencia de partícula del material activo para provocar la rotura de partículas durante la laminación del electrodo y, como resultado, hubo limitaciones en que se redujeron las características de vida útil a alta temperatura y se generó gas durante el almacenamiento a alta temperatura.

El documento US 2016/0013476 A1 notifica un método de preparación de un material activo de cátodo que incluye recubrir una superficie de un óxido de litio-metal de transición con un óxido de litio-boro mediante mezclado en seco del óxido de litio-metal de transición y un compuesto que contiene boro y realizar un tratamiento térmico.

El documento EP 3 028 995 A1 describe un óxido compuesto de litio en el que la concentración de manganeso que forma el óxido compuesto de litio presenta un gradiente de concentración en la totalidad de las partículas desde el centro.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, en el que, en un material activo de electrodo positivo basado en NCM con alto contenido de Ni que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en mol o más para garantizar una alta capacidad, puede mejorarse la estabilidad térmica, pueden reducirse las cantidades residuales de subproductos de litio y puede impedirse la rotura

de partículas durante la laminación del electrodo mejorando la resistencia de partícula del material activo de electrodo positivo.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que incluye un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye Ni, Co y Mn; y una capa de recubrimiento vítrea formada sobre superficies de partículas del óxido compuesto de litio-metal de transición, en el que, en el óxido compuesto de litio-metal de transición, una cantidad del Ni en una cantidad total de metales de transición es del 60 % en mol o más y una cantidad del Mn es mayor que una cantidad del Co, y la capa de recubrimiento vítrea incluye un compuesto vítreo representado por la fórmula 1.

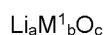
[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B, Al, Si, Ti y P, y $1 \leq a \leq 4$, $1 \leq b \leq 8$ y $1 \leq c \leq 20$.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que incluye preparar un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye Ni, Co y Mn; y formar una capa de recubrimiento vítrea mediante mezclado en seco del óxido compuesto de litio-metal de transición con una fuente de recubrimiento que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B, Al, Si, Ti y P, y realizar un tratamiento térmico, en el que, en el óxido compuesto de litio-metal de transición, una cantidad del Ni en una cantidad total de metales de transición es del 60 % en mol o más y una cantidad del Mn es mayor que una cantidad del Co, y la capa de recubrimiento vítrea incluye un compuesto vítreo representado por la fórmula 1.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B, Al, Si, Ti y P, y $1 \leq a \leq 4$, $1 \leq b \leq 8$ y $1 \leq c \leq 20$.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo.

Efectos ventajosos

Un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la presente invención es un material activo de electrodo positivo basado en NCM con alto contenido de Ni que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en mol o más, en el que puede garantizarse una alta capacidad y puede mejorarse la resistencia de partícula debido a una capa de recubrimiento vítrea mientras se mejora la estabilidad térmica aumentando la concentración de manganeso (Mn). Además, dado que una porción de subproductos de litio presentes en el óxido compuesto de litio-metal de transición con alto contenido de Ni reacciona para formar la capa de recubrimiento vítrea, también puede producirse un efecto de reducción de los subproductos de litio.

Además, si el material activo de electrodo positivo según la presente invención se usa para preparar un electrodo positivo para una batería secundaria, puede impedirse la rotura de partículas durante la laminación del electrodo y, como resultado, pueden mejorarse las características de vida útil a alta temperatura de la batería secundaria y puede suprimirse la generación de gas durante el almacenamiento a alta temperatura.

Breve descripción de los dibujos

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

La figura 1 es un gráfico que ilustra los resultados de medir las resistencias de partícula de los materiales activos de electrodo positivo según los ejemplos y los ejemplos comparativos;

la figura 2 es un gráfico que ilustra distribuciones de tamaño de partícula de los materiales activos de electrodo positivo según los ejemplos y los ejemplos comparativos después de la laminación;

la figura 3 es un gráfico que ilustra las características de vida útil a alta temperatura de las baterías secundarias preparadas usando los materiales activos de electrodo positivo según los ejemplos y los ejemplos comparativos; y

- 5 la figura 4 es un gráfico que ilustra las cantidades de gas generado durante el almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias preparadas usando los materiales activos de electrodo positivo según los ejemplos y los ejemplos comparativos.

Modo para llevar a cabo la invención

- 10 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle para permitir una comprensión más clara de la presente invención. En este caso, se entenderá que las palabras o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como el significado definido en diccionarios de uso común, y se entenderá además que debe interpretarse que las palabras o los términos tienen un significado que es compatible con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención,
- 15 basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera apropiada el significado de las palabras o los términos para explicar mejor la invención.

<Material activo de electrodo positivo>

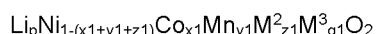
- 20 Un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de la presente invención incluye un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn); y una capa de recubrimiento vítrea formada sobre superficies de partículas del óxido compuesto de litio-metal de transición.

- 25 El óxido compuesto de litio-metal de transición es un NCM con alto contenido de níquel (Ni) que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn), en el que una cantidad del níquel (Ni) en una cantidad total de metales de transición es del 60 % en mol o más. Preferiblemente, la cantidad del níquel (Ni) en la cantidad total de los metales de transición puede ser del 80 % en mol o más. En un caso en el que la cantidad del níquel (Ni) en la cantidad total de los metales de transición es del 60 % en mol o más, puede garantizarse una alta capacidad.

- 30 Además, en el óxido compuesto de litio-metal de transición, una cantidad del manganeso (Mn) es mayor que una cantidad del cobalto (Co). Dado que el manganeso (Mn) se incluye en una cantidad mayor que el cobalto (Co), puede mejorarse la estabilidad térmica. Preferiblemente, la cantidad del manganeso (Mn) en la cantidad total de los metales de transición puede estar en un intervalo del 15 % en mol al 35 % en mol, por ejemplo, del 15 % en mol al 25 % en mol, y la cantidad del cobalto (Co) puede estar en un intervalo del 18 % en mol o menos, por ejemplo, del 5 % en mol al 16 % en mol.
- 35

Específicamente, el óxido compuesto de litio-metal de transición puede estar representado por la fórmula 2 a continuación.

- 40 [Fórmula 2]



- 45 En la fórmula 2, M^2 es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en aluminio (Al), zirconio (Zr), boro (B), wolframio (W), magnesio (Mg), cerio (Ce), hafnio (Hf), tántalo (Ta), titanio (Ti), estroncio (Sr), bario (Ba), flúor (F), fósforo (P), azufre (S) y lantano (La), M^3 es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Zr, Ti, Mg, Ta, niobio (Nb), molibdeno (Mo), W y cromo (Cr), y $0,9 \leq p \leq 1,1$, $0 < x_1 \leq 0,4$, $0 < y_1 \leq 0,4$, $0 \leq z_1 \leq 0,1$, $0 \leq q_1 \leq 0,1$, $x_1 < y_1$ y $0 < x_1 + y_1 + z_1 \leq 0,4$.

- 50 En el óxido compuesto de litio-metal de transición de la fórmula 2, el litio (Li) puede incluirse en una cantidad correspondiente a p , es decir, $0,9 \leq p \leq 1,1$. Cuando p es menor de 0,9, puede reducirse la capacidad, y cuando p es mayor de 1,1, dado que las partículas se sinterizan en un procedimiento de sinterización, puede ser difícil la preparación del material activo de electrodo positivo. El Li puede incluirse más preferiblemente en una cantidad que satisface $1,0 \leq p \leq 1,05$, teniendo en cuenta el equilibrio entre un efecto de mejora significativo de las características de capacidad del material activo de electrodo positivo y la capacidad de sinterización durante la preparación del
- 55 material activo de electrodo positivo debido al control de la cantidad de Li.

- En el óxido compuesto de litio-metal de transición de la fórmula 2, el Ni puede incluirse en una cantidad correspondiente a $1-(x_1+y_1+z_1)$, por ejemplo, $0,6 \leq 1-(x_1+y_1+z_1) < 1$. Si la cantidad del Ni en el óxido compuesto de litio-metal de transición de la fórmula 2 es de 0,6 o más, dado que se garantiza la cantidad de Ni, que es suficiente para contribuir a la carga y descarga, puede lograrse una alta capacidad. El Ni puede incluirse más preferiblemente en una cantidad que satisface $0,8 \leq 1-(x_1+y_1+z_1) \leq 0,9$.
- 60

- En el óxido compuesto de litio-metal de transición de la fórmula 2, el Co puede incluirse en una cantidad correspondiente a x_1 , es decir, $0 < x_1 \leq 0,4$. En un caso en el que la cantidad del Co en el óxido compuesto de litio-metal de transición de la fórmula 2 es mayor de 0,4, existe la preocupación de que puede aumentar el coste. El Co
- 65

puede incluirse específicamente en una cantidad que satisface $0 < x_1 \leq 0,18$, por ejemplo, $0,05 \leq x_1 \leq 0,16$, teniendo en cuenta un efecto de mejora significativo de las características de capacidad debido a la inclusión del Co, y se incluye en una cantidad más pequeña que el Mn.

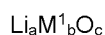
En el óxido compuesto de litio-metal de transición de la fórmula 2, el Mn puede incluirse en una cantidad correspondiente a y_1 , es decir, $0 < y_1 \leq 0,4$. Si y_1 en el óxido compuesto de litio-metal de transición de la fórmula 2 es mayor de 0,4, existe la preocupación de que pueden reducirse las características de salida y las características de capacidad de la batería. Teniendo en cuenta un efecto de mejora de las características de vida útil debido a la inclusión del Mn, el Mn puede incluirse específicamente en una cantidad que satisface $0,15 \leq y_1 \leq 0,35$, por ejemplo, $0,15 \leq y_1 \leq 0,25$. Con el fin de mejorar la estabilidad del material activo y, como resultado, mejorar la estabilidad de la batería, el Mn se incluye en una cantidad mayor que el Co.

En el óxido compuesto de litio-metal de transición de la fórmula 2, M^2 puede ser un elemento dopante incluido en una estructura cristalina del óxido compuesto de litio-metal de transición, en el que M^2 puede incluirse en una cantidad correspondiente a z_1 , es decir, $0 \leq z_1 \leq 0,1$.

En el óxido compuesto de litio-metal de transición de la fórmula 2, puede no incluirse un elemento metálico de M^3 en el óxido compuesto de litio-metal de transición estructura, y puede prepararse un óxido compuesto de litio-metal de transición, en el que la superficie del óxido compuesto de litio-metal de transición se dopa con M^3 , mediante un método de mezclar y sinterizar conjuntamente una fuente de M^3 cuando se mezclan y sinterizan un precursor y una fuente de litio, o un método de formar un óxido compuesto de litio-metal de transición y luego añadir y sinterizar por separado la fuente de M^3 . M^3 puede incluirse en una cantidad correspondiente a q_1 , es decir, una cantidad que no degrada las características del material activo de electrodo positivo dentro de un intervalo de $0 \leq q_1 \leq 0,1$.

El material activo de electrodo positivo de la presente invención incluye una capa de recubrimiento vítrea formada sobre superficies de partículas del óxido compuesto de litio-metal de transición. La capa de recubrimiento vítrea incluye un compuesto vítreo representado por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B, Al, silicio (Si), Ti y P, y $1 \leq a \leq 4$, $1 \leq b \leq 8$ y $1 \leq c \leq 20$.

Si se aumenta la concentración del manganeso (Mn) para mejorar la estabilidad térmica del material activo de electrodo positivo con alto contenido de níquel (Ni) que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en mol o más, se reduce la resistencia de partícula para provocar la rotura de partículas durante la laminación del electrodo y, como resultado, hubo limitaciones en que se redujeron las características de vida útil a alta temperatura y se generó gas durante el almacenamiento a alta temperatura. Además, con respecto al material activo de electrodo positivo con alto contenido de níquel (Ni) que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en mol o más, dado que se aumentan las cantidades residuales de subproductos de litio, hubo limitaciones en que se produjo un fenómeno de hinchamiento y se redujeron la vida útil y la estabilidad de la batería.

Con el fin de abordar estas limitaciones, la capa de recubrimiento vítrea descrita anteriormente se formó sobre las superficies de las partículas del óxido compuesto de litio-metal de transición en las que el manganeso (Mn) se incluye en una cantidad mayor que el cobalto (Co) mientras que el óxido compuesto de litio-metal de transición es un material con alto contenido de níquel (Ni) que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en mol o más. Dado que la capa de recubrimiento vítrea se formó sobre las superficies de las partículas del óxido compuesto de litio-metal de transición en las que el manganeso (Mn) se incluye en una cantidad mayor que el cobalto (Co) mientras que el óxido compuesto de litio-metal de transición es un material con alto contenido de níquel (Ni) que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en mol o más, se mejoró la resistencia de partícula mientras que se mejoró la estabilidad térmica del material activo de electrodo positivo, puede impedirse la rotura de partículas durante la laminación del electrodo y también puede reducirse el grado de contaminación del rodillo. Además, dado que una porción de los subproductos de litio reacciona para formar la capa de recubrimiento vítrea, se redujeron los subproductos de litio, se mejoraron las características de vida útil a alta temperatura de la batería y se suprimió la generación de gas durante el almacenamiento a alta temperatura.

La capa de recubrimiento vítrea puede incluir preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un óxido de litio-boro y un óxido de litio-aluminio. La capa de recubrimiento vítrea puede incluir más preferiblemente un óxido de litio-boro-aluminio.

En la capa de recubrimiento vítrea, el boro y el aluminio pueden incluirse en una razón de 0,3 partes en peso:1 parte en peso a 0,8 partes en peso:1 parte en peso, y el boro y el aluminio pueden incluirse más preferiblemente en una razón de 0,4 partes en peso:1 parte en peso a 0,6 partes en peso:1 parte en peso. Dado que la razón de contenido del boro con respecto al aluminio satisface el intervalo anterior, puede mejorarse adicionalmente la resistencia de

partícula y pueden mejorarse adicionalmente las características de vida útil a alta temperatura y la estabilidad en almacenamiento a alta temperatura.

La capa de recubrimiento vítrea puede formarse sobre superficies de partículas primarias del óxido compuesto de litio-metal de transición. El material activo de electrodo positivo según una realización de la presente invención puede ser una batería secundaria formada mediante aglomeración de las partículas primarias, en el que la capa de recubrimiento vítrea puede formarse sobre las superficies de las partículas primarias y la capa de recubrimiento vítrea también puede formarse sobre la superficie de la partícula secundaria.

La capa de recubrimiento vítrea puede incluirse en una cantidad de 0,02 partes en peso a 0,2 partes en peso, por ejemplo, de 0,04 partes en peso a 0,15 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del óxido compuesto de litio-metal de transición.

La capa de recubrimiento vítrea puede formarse a un grosor de 20 nm a 100 nm y puede formarse preferiblemente a un grosor de 40 nm a 80 nm.

El material activo de electrodo positivo de la presente invención puede tener una resistencia de partícula de 150 MPa o más, y la resistencia de partícula puede satisfacer preferiblemente un intervalo de 150 MPa a 250 MPa, y puede satisfacer más preferiblemente un intervalo de 200 MPa a 250 MPa.

Además, en el material activo de electrodo positivo de la presente invención, la cantidad de los subproductos de litio residuales puede estar en un intervalo del 1,0 % en peso o menos, preferiblemente del 0,2 % en peso al 0,8 % en peso y más preferiblemente del 0,3 % en peso al 0,7 % en peso.

<Método de preparación del material activo de electrodo positivo>

El material activo de electrodo positivo de la presente invención se prepara incluyendo las etapas de: preparar un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn); y formar una capa de recubrimiento vítrea mediante mezclado en seco del óxido compuesto de litio-metal de transición con una fuente de recubrimiento que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en boro (B), aluminio (Al), silicio (Si), titanio (Ti) y fósforo (P), y realizar un tratamiento térmico.

El óxido compuesto de litio-metal de transición es un óxido compuesto de litio-metal de transición en el que una cantidad del níquel (Ni) en una cantidad total de metales de transición es del 60 % en mol o más y una cantidad del manganeso (Mn) es mayor que una cantidad del cobalto (Co). Lo descrito anteriormente en el material activo de electrodo positivo puede aplicarse igualmente a una composición más específica del óxido compuesto de litio-metal de transición.

La capa de recubrimiento vítrea incluye un compuesto vítreo representado por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B, Al, Si, Ti y P, y $1 \leq a \leq 4$, $1 \leq b \leq 8$ y $1 \leq c \leq 20$.

La capa de recubrimiento vítrea se forma mezclando en seco una fuente de recubrimiento que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B, Al, Si, Ti y P, y realizando un tratamiento térmico. En este caso, puede no añadirse por separado una fuente de litio. Con respecto al óxido compuesto de litio-metal de transición con alto contenido de níquel (Ni) que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en mol o más, dado que las cantidades residuales de los subproductos de litio son grandes, la fuente de litio no se añade por separado y una porción de los subproductos de litio reacciona para formar la capa de recubrimiento vítrea y, por tanto, también puede producirse un efecto de reducción de los subproductos de litio. En el material activo de electrodo positivo así formado, la cantidad de los subproductos de litio residuales puede estar en un intervalo del 1,0 % en peso o menos, preferiblemente del 0,2 % en peso al 0,8 % en peso y más preferiblemente del 0,3 % en peso al 0,7 % en peso.

La fuente de recubrimiento puede incluir un compuesto que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en boro (B) y aluminio (Al). Por ejemplo, la fuente de recubrimiento puede incluir H_3BO_3 , B_2O_3 , H_2BPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

En la capa de recubrimiento vítrea, el boro y el aluminio pueden incluirse en una razón de 0,3 partes en peso:1 parte en peso a 0,8 partes en peso:1 parte en peso, y el boro y el aluminio pueden incluirse más preferiblemente en una razón de 0,4 partes en peso:1 parte en peso a 0,6 partes en peso:1 parte en peso.

La fuente de recubrimiento puede mezclarse en una cantidad de 0,02 partes en peso a 2,0 partes en peso, por

ejemplo, de 0,04 partes en peso a 1,0 parte en peso, basándose en 100 partes en peso del óxido compuesto de litio-metal de transición.

La fuente de recubrimiento se mezcla en seco con el óxido compuesto de litio-metal de transición y luego se somete a un tratamiento térmico a de 500 °C a 750 °C para formar la capa de recubrimiento vítrea. El tratamiento térmico puede realizarse preferiblemente a de 600 °C a 700 °C.

<Electrodo positivo y batería secundaria>

Según otra realización de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio. También se describe una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo anterior.

Específicamente, el electrodo positivo incluye un colector de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo que está dispuesta sobre el colector de electrodo positivo e incluye el material activo de electrodo positivo.

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

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

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

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

El electrodo positivo puede prepararse según un método de preparación típico de un electrodo positivo, excepto porque se usa el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente. Específicamente, se recubre el colector de electrodo positivo con una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo, que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor, y entonces puede prepararse el electrodo positivo secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto. En este caso, los tipos y las cantidades del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el agente conductor son los mismos que los descritos anteriormente.

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

Además, como otro método, el electrodo positivo puede prepararse colando la composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre un soporte independiente y luego laminando una película separada a partir del sobre el colector de electrodo positivo.

5 A continuación se describe un dispositivo electroquímico que incluye el electrodo positivo. El dispositivo electroquímico puede ser específicamente una batería o un condensador y, por ejemplo, puede ser una batería secundaria de litio.

10 La batería secundaria de litio incluye específicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto para orientarse hacia el electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en el que el electrodo positivo es tal como se describió anteriormente. Además, la batería secundaria de litio puede incluir selectivamente además un receptáculo de batería que aloja un conjunto de electrodo del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, y un elemento de sellado que sella el receptáculo de batería.

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

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

30 La capa de material activo de electrodo negativo incluye selectivamente un aglutinante y un agente conductor además del material activo de electrodo negativo. La capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse recubriendo el colector de electrodo negativo con una composición para formar un electrodo negativo en forma de una suspensión, que incluye selectivamente el aglutinante y el agente conductor, así como el material activo de electrodo negativo, y secando el colector de electrodo negativo recubierto, o puede prepararse colando la composición para formar un electrodo negativo sobre un soporte independiente y luego laminando una película separada a partir del soporte sobre el colector de electrodo negativo.

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

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

55 En la batería secundaria de litio, el separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de los iones de litio, en el que, como separador, puede usarse cualquier separador sin limitación particular siempre que se use normalmente en una batería secundaria de litio, y particularmente puede usarse un separador que tiene alta capacidad de retención de humedad para un electrolito así como baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito. Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado de fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión. Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para garantizar resistencia al calor o resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente el separador que tiene una estructura de una sola capa

o de múltiples capas.

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

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

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

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

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

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

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

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

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle ejemplos de la presente invención de tal manera que pueda llevarse a cabo por un experto en la técnica a la que pertenece la presente invención.

Ejemplo 1

Se mezclaron 100 partes en peso de óxido compuesto de litio-metal de transición $\text{LiNi}_{0,65}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_2$ y 0,29 partes en peso de H_3BO_3 , como fuente de recubrimiento, y luego se sometieron a tratamiento térmico a 650 °C durante 5 horas para preparar un material activo de electrodo positivo en el que se formó una capa de recubrimiento de

óxido de litio-boro (LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (500 ppm de B) sobre las superficies de las partículas de $\text{LiNi}_{0,65}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_2$.

Ejemplo 2

- 5 Se preparó un material activo de electrodo positivo, sobre el que se formó una capa de recubrimiento de óxido de litio-boro (LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (1.000 ppm de B), de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron 0,58 partes en peso de H_3BO_3 como fuente de recubrimiento.

Ejemplo 3

- 10 Se preparó un material activo de electrodo positivo, sobre el que se formó una capa de recubrimiento de óxido de litio-boro-aluminio ($\text{Li}_2\text{B}_5\text{AlO}_{10}$, $\text{LiB}_4\text{Al}_7\text{O}_{17}$) (500 ppm de B, 1.000 ppm de Al), de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron 0,29 partes en peso de H_3BO_3 y 0,22 partes en peso de Al_2O_3 como fuente de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 1

- 15 Se preparó un material activo de electrodo positivo, sobre el que no se formó ninguna capa de recubrimiento, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se mezcló ninguna fuente de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 2

- 20 Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó óxido compuesto de litio-metal de transición $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$.

Ejemplo comparativo 3

- 25 Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó óxido compuesto de litio-metal de transición $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$.

[Ejemplo experimental 1: Evaluación de la resistencia de partícula]

- 30 Se midió la resistencia de partícula para los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 3 usando una máquina de ensayos Shimadzu MCT-W500 de tal manera que un indentador estaba en contacto con la partícula de material activo de electrodo positivo para aplicar una fuerza, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 y la figura 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Resistencia de partícula (MPa)	151,6	173,2	225,5	113,5	137,1	145,2

- 40 Haciendo referencia a la tabla 1 y la figura 1, puede confirmarse que las resistencias de partícula de los ejemplos 1 a 3, sobre los cuales se formaron respectivamente capas de recubrimiento vítreas, se mejoraron significativamente en comparación con la del ejemplo comparativo 1 sobre el cual no se formó ninguna capa de recubrimiento vítrea. Particularmente, el ejemplo 3, sobre el cual se formó una capa de recubrimiento de óxido de litio-boro-aluminio, mostró un mejor efecto de mejora de la resistencia de partícula. Con respecto a los ejemplos comparativos 2 y 3 en los que la cantidad de manganeso (Mn) no fue mayor que la cantidad de cobalto (Co), o la cantidad de níquel (Ni) fue menor del 60 % en mol, las resistencias de partícula fueron inferiores a las de los ejemplos 1 a 3.

[Ejemplo experimental 2: Evaluación de los subproductos de litio residuales]

- 50 Después de dispersar 10 g de cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2 en 100 ml de agua, se midió un cambio en el pH mientras se valoraba la disolución con HCl 0,1 M para obtener una curva de valoración de pH. Se calcularon la cantidad residual de LiOH y la cantidad residual de Li_2CO_3 en cada material activo de electrodo positivo usando la curva de valoración de pH, y se evaluó la suma de estos valores como cantidad residual total de los subproductos de litio y se enumera en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Cantidad residual de LiOH (% en peso)	Cantidad residual de Li ₂ CO ₃ (% en peso)	Cantidad residual total de subproductos de litio (% en peso)
Ejemplo 1	0,41	0,45	0,86
Ejemplo 2	0,34	0,39	0,73
Ejemplo 3	0,26	0,33	0,59
Ejemplo comparativo 1	0,63	0,54	1,17
Ejemplo comparativo 2	0,47	0,49	0,96

Haciendo referencia a la tabla 2, con respecto a los ejemplos 1 a 3 sobre los que se formaron respectivamente las capas de recubrimiento vítreas, las cantidades de los subproductos de litio residuales se redujeron significativamente en comparación con la del ejemplo comparativo 1 sobre el que no se formó ninguna capa de recubrimiento vítrea.

[Ejemplo experimental 3: Evaluación de la rotura de partículas]

Se mezclaron cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 3, un agente conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVdF en un disolvente de N-metilpirrolidona en una razón en peso de 96,5:1,5:2 para preparar una mezcla de material de electrodo positivo (viscosidad: 5.000 MPa·s), y se recubrió una superficie de un colector de corriente de aluminio con la mezcla de material de electrodo positivo, se secó a 130 °C y luego se laminó a una densidad de 3,35 g/cm³ para preparar un electrodo positivo que tenía una porosidad del 25 %.

Después de la laminación, se evaluó el grado de rotura de partículas midiendo la distribución de tamaño de partícula usando un instrumento de medición de tamaño de partícula por difracción láser (Microtrac MT 3000) mediante irradiación de ondas ultrasónicas que tenían una frecuencia de aproximadamente 28 kHz y una salida de 60 W, y los resultados del mismo se presentan en la figura 2.

Haciendo referencia a la figura 2, con respecto al ejemplo comparativo 1 sobre el que no se formó ninguna capa de recubrimiento vítrea, se formó una gran cantidad de partículas finas después de la laminación, y un cambio en la distribución de tamaño de partícula fue grande en comparación con antes de la laminación, pero con respecto a los ejemplos 1 a 3 sobre los que se forman respectivamente las capas de recubrimiento vítreas, puede confirmarse que se redujo el grado de aparición de partículas finas después de la laminación, y se redujo un cambio en la distribución de tamaño de partícula. Por consiguiente, puede entenderse que las resistencias de partícula se mejoraron mediante la formación de las capas de recubrimiento vítreas respectivamente en los ejemplos 1 a 3.

Además, se prepararon electrodos positivos tal como se describió anteriormente, se evaluó el grado de rotura de partículas midiendo el grado de contaminación del rodillo de prensado usando valores colorimétricos obtenidos cuando se laminó a una distancia de 200 m y 400 m con respecto a una distancia de laminación de 0 m durante el prensado con rodillo, y los resultados del mismo se presentan en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Retención (%) con respecto a antes de la laminación	Antes de la laminación	100	100	100	100	100	100
	200 m de laminación	81,6	84,3	91,4	71,7	75,5	77,1
	400 m de laminación	74,3	80,7	90,5	57,7	61,8	65,2

Haciendo referencia a la tabla 3, con respecto a los ejemplos 1 a 3 sobre los que se formaron respectivamente las capas de recubrimiento vítreas, puede confirmarse que los grados de contaminación del rodillo se redujeron significativamente en comparación con el del ejemplo comparativo 1 sobre el que no se formó ninguna capa de recubrimiento vítrea. Particularmente, con respecto al ejemplo 3 sobre el que se formó la capa de recubrimiento de óxido de litio-boro-aluminio, puede confirmarse que el grado de contaminación del rodillo se redujo adicionalmente. Con respecto a los ejemplos comparativos 2 y 3 en los que la cantidad de manganeso (Mn) no fue mayor que la

cantidad de cobalto (Co), o la cantidad de níquel (Ni) fue menor del 60 % en mol, los grados de contaminación fueron mayores que los de los ejemplos 1 a 3. Por consiguiente, puede entenderse que las resistencias de partícula se mejoraron mediante la formación de las capas de recubrimiento vítreas respectivamente en los ejemplos 1 a 3.

5 [Ejemplo experimental 4: Evaluación del rendimiento de la batería]

10 Se mezclaron cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 3, un agente conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVdF en un disolvente de N-metilpirrolidona en una razón en peso de 96,5:1,5:2 para preparar una mezcla de material de electrodo positivo (viscosidad: 5.000 MPa·s), y se recubrió una superficie de un colector de corriente de aluminio con la mezcla de material de electrodo positivo, se secó a 130 °C y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

15 Se mezclaron grafito natural como material activo de electrodo negativo, un agente conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVdF en un disolvente de N-metilpirrolidona en una razón en peso de 85:10:5 para preparar una composición para formar un electrodo negativo, y se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la composición para preparar un electrodo negativo.

20 Se preparó cada batería secundaria de litio preparando un conjunto de electrodo disponiendo un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados tal como se describió anteriormente, disponiendo el conjunto de electrodo en una carcasa y luego inyectando una disolución de electrolito en la carcasa. En este caso, la disolución de electrolito se preparó disolviendo hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) 1,0 M en un disolvente orgánico compuesto por carbonato de etileno/carbonato de dimetilo/carbonato de etilmetilo (razón de mezcla en volumen de EC/DMC/EMC=3/4/3).

25 Se midió la retención de capacidad [%] mientras se realizaban 100 ciclos de carga y descarga de cada celda completa de batería secundaria de litio preparada tal como se describió anteriormente en condiciones que incluían una tensión de fin de carga de 4,25 V, una tensión de fin de descarga de 2,5 V y 0,3 C/0,3 C a 45 °C, y los resultados de medición se ilustran en la figura 3.

30 Además, se midió la cantidad de gas generado mientras se almacenaba a 45 °C durante 3 semanas cada celda completa de batería secundaria de litio preparada tal como se describió anteriormente, y los resultados de medición se ilustran en la figura 4.

35 Haciendo referencia a la figura 3, puede confirmarse que las características de vida útil a alta temperatura de los ejemplos 1 a 3, sobre los cuales se formaron respectivamente las capas de recubrimiento vítreas, se mejoraron significativamente en comparación con las del ejemplo comparativo 1 sobre el cual no se formó ninguna capa de recubrimiento vítrea. Además, las características de vida útil a alta temperatura de los ejemplos 1 a 3 fueron mejores que las del ejemplo comparativo 2, en el que la cantidad de manganeso (Mn) no fue mayor que la cantidad de cobalto (Co), y el ejemplo comparativo 3, en el que la cantidad de níquel (Ni) fue menor del 60 % en mol. Particularmente, con respecto al ejemplo 3 sobre el cual se formó la capa de recubrimiento de óxido de litio-boro-aluminio, puede confirmarse que las características de vida útil a alta temperatura se mejoraron adicionalmente.

45 Haciendo referencia a la figura 4, puede confirmarse que las cantidades de gas generado durante el almacenamiento a alta temperatura de los ejemplos 1 a 3, sobre los cuales se formaron respectivamente las capas de recubrimiento vítreas, se redujeron significativamente en comparación con la del ejemplo comparativo 1 sobre el cual no se formó ninguna capa de recubrimiento vítrea. Además, las estabilidades en almacenamiento a alta temperatura de los ejemplos 1 a 3 fueron mejores que la del ejemplo comparativo 2, en el que la cantidad de manganeso (Mn) no fue mayor que la cantidad de cobalto (Co), y el ejemplo comparativo 3, en el que la cantidad de níquel (Ni) fue menor del 60 % en mol. Particularmente, con respecto al ejemplo 3 sobre el cual se formó la capa de recubrimiento de óxido de litio-boro-aluminio, puede confirmarse que la estabilidad en almacenamiento a alta temperatura se mejoró adicionalmente.

REIVINDICACIONES

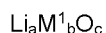
1. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el material activo de electrodo positivo:

un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye Ni, Co y Mn; y una capa de recubrimiento vítrea formada sobre superficies de partículas del óxido compuesto de litio-metal de transición,

en el que, en el óxido compuesto de litio-metal de transición, una cantidad del Ni en una cantidad total de metales de transición es del 60 % en mol o más y una cantidad del Mn es mayor que una cantidad del Co, y

la capa de recubrimiento vítrea comprende un compuesto vítreo representado por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



en el que, en la fórmula 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B, Al, Si, Ti y P, y $1 \leq a \leq 4$, $1 \leq b \leq 8$ y $1 \leq c \leq 20$.

2. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que una cantidad de LiOH y Li_2CO_3 en el material activo de electrodo positivo es del 1,0 % en peso o menos.

3. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo positivo tiene una resistencia de partícula de 150 MPa o más tal como se determina mediante el método en la descripción bajo el encabezado "Ejemplo experimental 1: Evaluación de la resistencia de partícula".

4. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento vítrea comprende un óxido de litio-boro-aluminio.

5. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 4, en el que, en la capa de recubrimiento vítrea, el boro y el aluminio se incluyen en una razón de 0,3 partes en peso:1 parte en peso a 0,8 partes en peso:1 parte en peso.

6. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento vítrea se forma sobre superficies de partículas primarias del óxido compuesto de litio-metal de transición.

7. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento vítrea se incluye en una cantidad de 0,02 partes en peso a 0,2 partes en peso basándose en 100 partes en peso del óxido compuesto de litio-metal de transición.

8. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento vítrea se forma a un grosor de 20 nm a 100 nm.

9. Método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el método:

preparar un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye Ni, Co y Mn; y

formar una capa de recubrimiento vítrea mediante mezclado en seco del óxido compuesto de litio-metal de transición con una fuente de recubrimiento que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B, Al, Si, Ti y P, y realizar un tratamiento térmico,

en el que, en el óxido compuesto de litio-metal de transición, una cantidad del Ni en una cantidad total de metales de transición es del 60 % en mol o más y una cantidad del Mn es mayor que una cantidad del Co, y

la capa de recubrimiento vítrea comprende un compuesto vítreo representado por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



en el que, en la fórmula 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B, Al, Si, Ti y P, y $1 \leq a \leq 4$, $1 \leq b \leq 8$ y $1 \leq c \leq 20$.

10. Método según la reivindicación 9, en el que, en la formación de la capa de recubrimiento vítrea, no se añade ninguna fuente de litio.
- 5 11. Método según la reivindicación 9, en el que una cantidad de LiOH y Li₂CO₃ en el material activo de electrodo positivo es del 1,0 % en peso o menos.
12. Método según la reivindicación 9, en el que, en la capa de recubrimiento vítrea, el boro y el aluminio se incluyen en una razón de 0,3 partes en peso:1 parte en peso a 0,8 partes en peso:1 parte en peso.
- 10 13. Método según la reivindicación 9, en el que la fuente de recubrimiento se mezcla en una cantidad de 0,02 partes en peso a 2,0 partes en peso basándose en 100 partes en peso del óxido compuesto de litio-metal de transición.
- 15 14. Método según la reivindicación 9, en el que el tratamiento térmico se realiza en un intervalo de temperatura de 500 °C a 750 °C.
- 20 15. Electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el electrodo positivo el material activo de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

FIG. 1

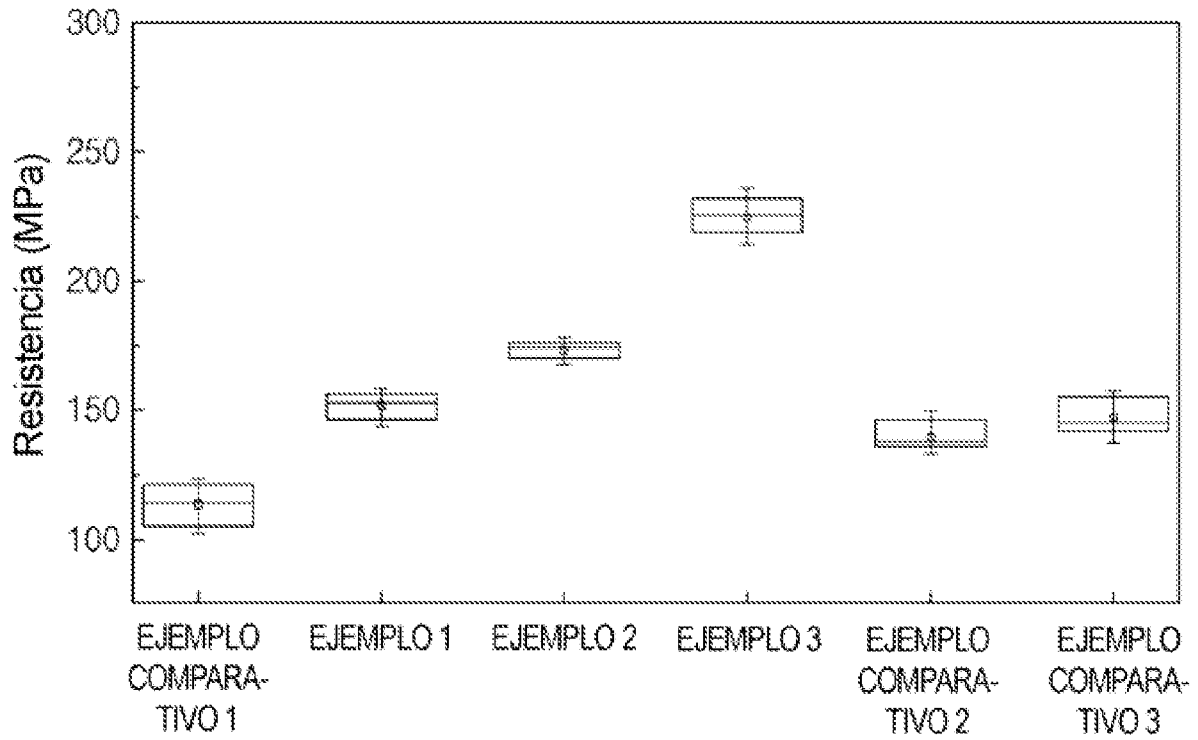


FIG. 2

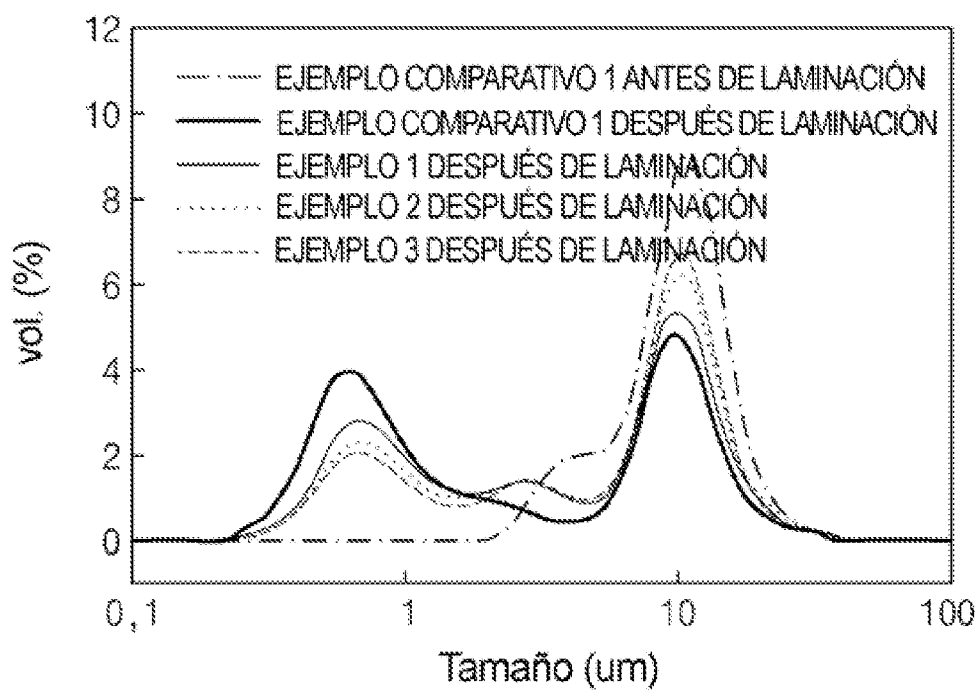


FIG. 3

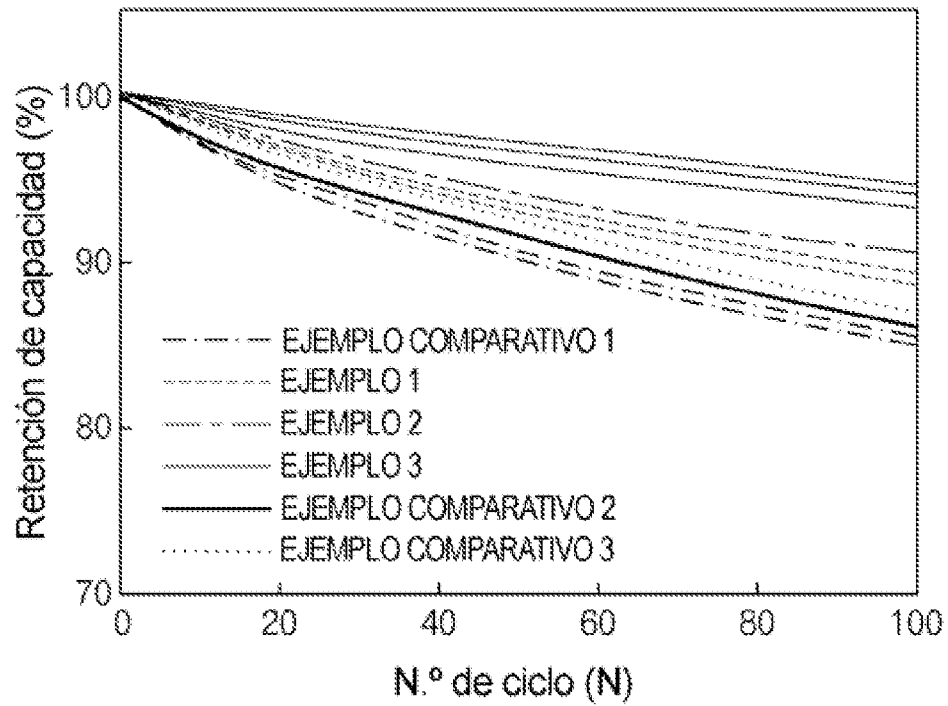


FIG. 4

