

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 080**

51 Int. Cl.:

|                     |                            |           |
|---------------------|----------------------------|-----------|
| <b>H01M 4/134</b>   | (2010.01) <b>H01M 4/02</b> | (2006.01) |
| <b>H01M 4/62</b>    | (2006.01)                  |           |
| <b>H01M 4/04</b>    | (2006.01)                  |           |
| <b>H01M 10/0525</b> | (2010.01)                  |           |
| <b>H01M 10/42</b>   | (2006.01)                  |           |
| <b>H01M 4/133</b>   | (2010.01)                  |           |
| <b>H01M 4/36</b>    | (2006.01)                  |           |
| <b>H01M 4/38</b>    | (2006.01)                  |           |
| <b>H01M 4/587</b>   | (2010.01)                  |           |
| <b>H01M 4/40</b>    | (2006.01)                  |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2018** **PCT/KR2018/012456**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2019** **WO19078691**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2018** **E 18868025 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024** **EP 3683867**

54 Título: **Batería secundaria de litio de larga vida útil y de densidad de energía ultraalta**

30 Prioridad:

**20.10.2017 KR 20170136897**

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

**04.11.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SONG, JUN HYUK;**  
**KIM, EUN KYUNG;**  
**LEE, YONG JU;**  
**WOO, SANG WOOK;**  
**CHUNG, JU HO y**  
**NOH, SUK IN**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 2 985 080 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**

Batería secundaria de litio de larga vida útil y de densidad de energía ultraalta

5 **Campo técnico**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0136897, presentada el 20 de octubre de 2017, en la Oficina de Propiedad Intelectual de Corea.

10 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio que puede mejorar la densidad de energía y el rendimiento de vida útil al mismo tiempo.

15 **Antecedentes de la técnica**

La demanda de baterías como fuente de energía ha aumentado significativamente a medida que el desarrollo de la tecnología y la demanda con respecto a los dispositivos móviles han aumentado recientemente y, ya que el vehículo eléctrico híbrido (HEV), el vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV) y el vehículo eléctrico (EV) han recibido atención como automóviles del futuro, se han llevado a cabo por consiguiente diversas investigaciones sobre baterías capaces de satisfacer diversas necesidades. En particular, como fuente de energía para tales dispositivos, se han llevado a cabo activamente investigaciones sobre baterías secundarias de litio que tienen excelentes características de vida útil y ciclo, así como una alta densidad de energía.

25 En este sentido, un compuesto a base de carbono capaz de intercalar y desintercalar reversiblemente iones de litio al tiempo que mantiene propiedades estructurales y eléctricas se ha usado principalmente como material activo de electrodo negativo de una batería secundaria de litio convencional, pero la mejora en la densidad de energía por volumen del material de la batería convencional ha llegado presumiblemente a su límite.

30 La densidad de energía se garantiza mediante una alta densificación y adelgazamiento del material auxiliar, pero el límite actual es como máximo de 750 Wh/l por volumen, y un adelgazamiento adicional es difícil en cuanto al procedimiento. En particular, dado que el potencial químico del compuesto a base de carbono durante la intercalación y desintercalación de iones de litio es similar al del metal de litio, la precipitación de litio debido al sobrepotencial se produce incluso con una corriente de carga ligeramente mayor. Dado que la precipitación de litio se acelera adicionalmente a medida que se repiten la carga y la descarga, provoca un cortocircuito debido a las dendritas, así como una reducción de la capacidad. Por tanto, puede tener un gran impacto en la seguridad y es vulnerable a la seguridad, por ejemplo, cuando una cantidad de litio mayor que la cantidad de litio que puede recibirse del electrodo negativo se carga por sobrecarga de la batería, la temperatura aumenta para provocar una reacción exotérmica que conduce a la ignición y explosión de la batería.

40 Por consiguiente, diversos materiales de electrodo negativo, por ejemplo, un material a base de silicio, tal como Si puro, SiO<sub>x</sub>, y un material compuesto de SiC o similar, un material a base de estaño (Sn), un material a base de óxido y un metal de litio, se han estudiado recientemente para mejorar drásticamente la densidad de energía. Sin embargo, el silicio, uno de los materiales de electrodo negativo de próxima generación más prometedores, tiene una capacidad muy alta, pero la degradación de la batería debido a la gran expansión de volumen se considera el problema más importante.

45 Por tanto, existe la necesidad de una batería secundaria de litio que pueda abordar este problema y al mismo tiempo mejorar la densidad de energía ultraalta y el rendimiento de vida útil.

50 **Documento de la técnica anterior**

**Documento de patente**

55 (Documento de patente 1) Patente coreana n.º 10-1594784 (publicación 11.02.2016)

**Divulgación de la invención**

**Problema técnico**

60 Un aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio de larga vida útil y de densidad de energía ultraalta en la que la retención de capacidad puede mantenerse al 60 % o más incluso después de 500 ciclos o más mientras se logra una densidad de energía por volumen de 800 Wh/l o más.

65 **Solución técnica**

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador y un electrolito,

en la que el electrodo negativo incluye un colector de corriente; una capa de material activo de electrodo negativo, que incluye un material activo de electrodo negativo, dispuesta sobre el colector de corriente;

una primera capa dispuesta sobre la capa de material activo de electrodo negativo, primera capa que incluye litio (Li); y una segunda capa que está dispuesta sobre la primera capa, segunda capa que incluye un material inorgánico,

en la que una capacidad irreversible total del electrodo positivo es mayor que una capacidad irreversible total del electrodo negativo mientras que la batería secundaria de litio satisface la siguiente ecuación 1, y

un potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio está en un intervalo de -0,1 V a 0,7 V,

[Ecuación 1]

$$150 < (\text{capacidad de descarga de electrodo negativo} / \text{capacidad de descarga de batería secundaria de litio}) \times 100 < 300$$

en la que la capacidad de descarga del electrodo negativo es la capacidad de descarga del electrodo negativo, en la que es un valor medido preparando una semicelda de botón que incluye el electrodo negativo, como electrodo positivo, y el metal de litio como electrodo negativo).

### Efectos ventajosos

Dado que una realización de una batería secundaria de litio según la presente invención se caracteriza porque incluye un electrodo negativo prelitado (debido a la primera capa comentada anteriormente), una capacidad irreversible total del electrodo positivo es mayor que una capacidad irreversible total del electrodo negativo mientras se satisface  $150 < (\text{capacidad de descarga del electrodo negativo} / \text{capacidad de descarga de la batería secundaria de litio}) \times 100 < 300$ , y un potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio está en un intervalo de -0,1 V a 0,7 V, la densidad de energía y el rendimiento de vida útil pueden mejorarse al mismo tiempo.

### Breve descripción de los dibujos

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

La figura 1 muestra los gráficos de carga y descarga de un electrodo negativo y un electrodo positivo de baterías secundarias de litio del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo 1, en la que el gráfico de carga y descarga del electrodo negativo representa un potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio.

### Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle para permitir una comprensión más clara de la presente invención. En este caso, se entenderá que las expresiones o términos usados en la memoria descriptiva y reivindicaciones no se interpretarán con el significado definido en los diccionarios de uso común. Se entenderá además que debe interpretarse que las expresiones o términos tienen un significado que sea coherente con su significado en el contexto de la técnica pertinente y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las expresiones o términos para explicar mejor la invención.

Un aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador y un electrolito,

en la que el electrodo negativo incluye un colector de corriente;

una capa de material activo de electrodo negativo, que incluye un material activo de electrodo negativo, dispuesta sobre el colector de corriente;

una primera capa dispuesta sobre la capa de material activo de electrodo negativo, primera capa que incluye litio (Li); y

una segunda capa dispuesta sobre la primera capa, segunda capa que incluye un material inorgánico,

en la que una capacidad irreversible total del electrodo positivo es mayor que una capacidad irreversible total del electrodo negativo mientras que la batería secundaria de litio satisface la siguiente ecuación 1, y

un potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio está en un intervalo de -0,1 V a 0,7 V,

[Ecuación 1]

$$150 < (\text{capacidad de descarga de electrodo negativo} / \text{capacidad de descarga de batería secundaria de litio}) \times 100 < 300,$$

en la que la capacidad de descarga del electrodo negativo es la capacidad de descarga del electrodo negativo, en la que es un valor medido preparando una semicelda de botón que incluye el electrodo negativo, como electrodo positivo, y el metal de litio como electrodo negativo.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de litio capaz de abordar problemas técnicos convencionales y mejorar simultáneamente la densidad de energía ultraalta y el rendimiento de vida útil, en la que, específicamente, un objeto de la presente invención es proporcionar una batería de larga vida útil y de densidad de energía ultraalta que tiene una densidad de energía por volumen de 800 Wh/l o más y capaz de mantener una retención de capacidad del 60 % o más incluso después de 500 ciclos o más.

Una clave para lograr el objeto de la presente invención es desplazar un área de uso principal del electrodo negativo preparando una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo prelitado, por ejemplo, en condiciones específicas, y tiene una capacidad irreversible total del electrodo positivo mayor que una capacidad irreversible total del electrodo negativo mientras se satisface  $150 < (\text{capacidad de descarga del electrodo negativo} / \text{capacidad de descarga de la batería secundaria de litio}) \times 100 < 300$ , en la que la densidad de energía y el rendimiento de vida útil pueden satisfacerse al mismo tiempo cuando se satisface una cantidad de desplazamiento del área de uso a una sección específica en el sistema correspondiente.

A este respecto, un aspecto de la presente invención se refiere a una técnica independiente del control de los límites superior e inferior del potencial de carga/descarga en un dispositivo o módulo en el que se usa una batería secundaria completa y, para una batería secundaria ensamblada combinando material de electrodo positivo y material de electrodo negativo simples típicos, el área de uso en la sección específica es un área que no puede derivarse por la eficiencia inicial inherente a un material comercial.

Para derivar el área de uso específica del electrodo negativo de la presente invención, puede emplearse una prelitación del electrodo negativo. Dado que la prelitación del electrodo negativo puede no sólo preparar una batería secundaria de litio de alta capacidad, sino que también puede reponer el agotamiento de iones de litio que se produce a medida que aumenta el número de ciclos, la prelitación del electrodo negativo puede mejorar significativamente la duración de la vida útil por ciclo.

En particular, el electrodo negativo prelitado de la presente invención incluye:

un colector de electrodo negativo;

una capa de material activo de electrodo negativo, que incluye un material activo de electrodo negativo, dispuesta sobre el colector;

una primera capa dispuesta sobre la capa de material activo de electrodo negativo, primera capa que incluye Li; y

una segunda capa dispuesta sobre la primera capa, segunda capa que incluye un material inorgánico.

Según un aspecto del electrodo negativo prelitado de la presente invención, dado que la segunda capa que incluye el material inorgánico se forma sobre la primera capa que incluye litio, puede evitarse la generación de una capa de óxido natural formada por oxidación del litio en el procedimiento y, por tanto, el problema de capacidad irreversible puede resolverse sin problemas.

Además, el problema de capacidad irreversible puede resolverse más eficazmente limitando adicionalmente el grosor y la cantidad de carga de la primera capa, y esto puede permitir el desplazamiento hacia un potencial de electrodo negativo.

La primera capa del electrodo negativo prelitado de la presente invención puede tener un grosor de 2,5  $\mu\text{m}$  a 4,5  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de 3,0  $\mu\text{m}$  a 4,0  $\mu\text{m}$ , y esto es para limitar un potencial de electrodo negativo adecuado. En un

caso en el que el grosor de la primera capa sea de menos de 2,5  $\mu\text{m}$ , puede producirse una degradación del ciclo debido a un aumento en el potencial de descarga del electrodo negativo y, en un caso en el que el grosor de la primera capa sea mayor de 4,5  $\mu\text{m}$ , dado que puede aumentarse el estado de carga del electrodo negativo, pueden producirse precipitación de litio y un hinchamiento excesivo de la batería secundaria.

Un material activo de electrodo negativo de la presente invención puede incluir un material activo de electrodo negativo único de alta capacidad que tiene una capacidad de 1.000 mAh/g o más. El material activo de electrodo negativo de un aspecto de la presente invención puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en silicio (Si), estaño (Sn), titanio (Ti), aluminio (Al), plomo (Pb), zinc (Zn), bismuto (Bi), indio (In), magnesio (Mg), galio (Ga) y cadmio (Cd). Esto puede usarse para preparar una batería secundaria en la que pueden mantenerse las características de vida útil controlando el hinchamiento al tiempo que se asegura la densidad de energía por volumen, y esto se debe al hecho de que no hay ganancia en la densidad de energía en comparación con un sistema de batería secundaria convencional usando un material activo a base de carbono que tiene una pequeña capacidad por volumen o un material activo de electrodo negativo que tiene una capacidad de menos de 1.000 mAh/g en la presente invención.

Estructuralmente, la primera capa puede estar dispuesta sobre la capa de material activo de electrodo negativo. La primera capa puede incluir Li y puede estar formada específicamente por Li. El Li incluido en la primera capa puede compensar la capacidad irreversible del electrodo negativo intercalándose en el electrodo negativo durante la carga inicial. En general, la capacidad irreversible del electrodo negativo se genera por el resto de una porción de litio, que se transfiere del electrodo positivo al electrodo negativo durante la primera carga, en el electrodo negativo según una reacción de formación de película del electrodo negativo y potencial límite inferior no usado. Según un aspecto de la presente invención, el litio de la primera capa puede sufrir una reacción de equilibrio con la capa de material activo de electrodo negativo durante la inyección de una disolución de electrolito después del ensamblado de la batería, y el litio de la primera capa que no participa en la reacción se intercala en el electrodo negativo. Por consiguiente, durante la carga posterior, puede reducirse la cantidad de litio transferida desde el electrodo positivo hasta el electrodo negativo. Por tanto, dado que puede reducirse el estado de carga, puede suprimirse el colapso estructural del material de electrodo positivo, y puede usarse un estado de carga (SOC) correspondiente a una porción de baja resistencia de todo el SOC del electrodo negativo como área de uso práctica de la batería. Por consiguiente, puede aumentarse la capacidad de la batería secundaria y pueden mejorarse las características de vida útil.

Además, la segunda capa en el electrodo negativo de la presente invención puede estar dispuesta sobre la primera capa.

La segunda capa puede incluir un material inorgánico y, específicamente, la segunda capa puede estar formada por el material inorgánico. Dado que la segunda capa puede evitar la oxidación del litio incluido en la primera capa, el Li puede compensar con facilidad la capacidad irreversible del electrodo negativo. Además, cuando se usa el electrodo negativo con el separador, puede mejorarse la estabilidad mecánica, por ejemplo, la resistencia al calor del separador.

El material inorgánico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , y puede incluir específicamente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La segunda capa puede tener un grosor de 50 nm a 500 nm, por ejemplo de 100 nm a 200 nm. En un caso en el que el grosor de la segunda capa satisfaga el intervalo anterior de 50 nm a 500 nm, puede evitarse eficazmente la oxidación de la primera capa y puede suprimirse una reacción de descomposición excesiva de la disolución de electrolito. Además, la densidad de energía puede mantenerse a un nivel apropiado y puede evitarse la degradación del rendimiento de la batería porque la resistencia interfacial no es grande. Además, puede mejorarse la estabilidad de la batería, por ejemplo, la segunda capa puede estar dispuesta entre el electrodo negativo y la capa de separador después del ensamblado de la batería para evitar la rotura del separador.

Un método para preparar el electrodo negativo prelitado de la presente invención puede incluir: disponer una capa de material activo de electrodo negativo, que incluye un material activo de electrodo negativo, en un colector de corriente; depositar en fase vapor una primera capa que incluye Li sobre la capa de material activo de electrodo negativo usando una materia prima que incluye Li como fuente; y disponer una segunda capa que incluye un material inorgánico sobre la primera capa.

El colector de corriente de la presente invención 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, carbón cocido o aluminio o acero inoxidable tratado superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio o plata.

Dado que el método de preparación del electrodo negativo prelitado de la presente invención puede controlar fácilmente una cantidad de carga de la primera capa formando la primera capa mediante, por ejemplo, un método de deposición en fase vapor, pueden mejorarse la capacidad y la vida útil del electrodo negativo. Además, dado que la

segunda capa puede evitar adicionalmente la oxidación del litio y la resistencia al calor del separador puede mejorarse cuando se usa el electrodo negativo con el separador, puede mejorarse la estabilidad de la batería.

La disposición de la capa de material activo de electrodo negativo sobre el colector de corriente puede incluir recubrir una composición para formar la capa de material activo de electrodo negativo sobre el colector de corriente y secar la composición. La composición para formar una capa de material activo de electrodo negativo puede incluir un disolvente que incluye un material activo de electrodo negativo. La composición con el disolvente puede incluir además un aglutinante y un agente conductor. El disolvente puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agua destilada y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), pero la presente invención no se limita a los mismos.

En la deposición en fase vapor de la primera capa que incluye Li sobre la capa de material activo de electrodo negativo usando la materia prima que incluye Li como fuente, la materia prima que incluye Li puede ser Li.

El procedimiento de deposición en fase vapor puede acompañar a un procedimiento de calentamiento. En este caso, para reducir la deformación del colector de corriente y del aglutinante, la temperatura de calentamiento puede ser de 60 °C o menos. Por tanto, la deposición en fase vapor de la primera capa puede realizarse mediante al menos un método seleccionado del grupo que consiste en pulverización catódica, haz de electrones, evaporación térmica y deposición de capas atómicas, y puede realizarse específicamente mediante pulverización catódica.

Cuando se usa el método de pulverización catódica, puede ajustarse la tasa de deposición mediante la potencia de pulverización catódica y la presión parcial de un gas, tal como Ar o N<sub>2</sub>. En consideración de la productividad mientras se forma uniformemente la primera capa, la potencia de pulverización catódica puede estar en un intervalo de 60 W a 90 W, y la presión parcial del gas puede estar en un intervalo de 5 mtorr a 15 mtorr.

En un caso en el que la primera capa se forme mediante deposición en fase vapor, puede evitarse una cantidad de carga excesivamente grande de la primera capa. Además, dado que la oxidación del litio puede evitarse eficazmente en el procedimiento en comparación con un procedimiento convencional de formación de una capa de litio en forma de lámina de litio, puede mejorarse el rendimiento de la batería, tal como las características de vida útil.

La disposición de la segunda capa puede realizarse mediante al menos un método seleccionado del grupo que consiste en pulverización catódica, haz de electrones, deposición de capas atómicas y otros métodos de recubrimiento en húmedo de base orgánica, y puede realizarse específicamente mediante pulverización catódica.

El electrodo positivo incluido en la batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir un colector de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo que se forma sobre el colector de electrodo positivo, capa de material activo de electrodo positivo que incluye un 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, carbón cocido o aluminio o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata.

Con respecto a la presente invención, puede usarse como material activo de electrodo positivo un material activo de electrodo positivo que tenga una eficacia inicial de aproximadamente el 90 %. En general, existe una tendencia a que cuanto mayor sea el contenido de cobalto (Co), más se incrementa la eficiencia inicial (LiCoO<sub>2</sub> = 98 %), en el que, para usar la región potencial correspondiente del electrodo negativo en el presente invención, es preferible usar un material a base de NCM (Ni:Co:Mn) que tenga una razón de níquel (Ni) de 0,5 o más y una razón de Co de 0,3 o menos, un óxido compuesto de litio y níquel representado por una fórmula de LiNi<sub>1-a</sub>M<sub>a</sub>O<sub>2</sub> (donde M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Co, manganeso (Mn), aluminio (Al), cobre (Cu), hierro (Fe), magnesio (Mg), boro (B) y galio (Ga), y a satisface 0,01 ≤ a ≤ 0,3) y, específicamente, puede usarse Li(Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,1</sub>)O<sub>2</sub>.

El separador de la presente invención separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de iones de litio, en el que cualquier separador puede usarse como separador sin limitación particular siempre que se use típicamente en una batería secundaria, y particularmente, puede usarse un separador que tenga una alta capacidad de retención de humedad para un electrolito así como una 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 tenga dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión. Además, puede usarse un separador recubierto que incluya un componente cerámico o un componente polimérico para asegurar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente el separador que tiene una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

El electrolito de 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 fundido 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 no acuoso y una sal metálica.

Los ejemplos del disolvente orgánico no acuoso pueden incluir disolventes orgánicos apróticos, tales como N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo,  $\gamma$ -butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoximetano, un derivado de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, un derivado de carbonato de propileno, un derivado de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo.

Puede usarse una sal de litio como sal de metal, y la sal de litio puede ser un material que es fácilmente soluble en la disolución de electrolito no acuoso, en la que, por ejemplo, puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $(CF_3)_2PF_4^-$ ,  $(CF_3)_3PF_3^-$ ,  $(CF_3)_4PF_2^-$ ,  $(CF_3)_5PF^-$ ,  $(CF_3)_6P^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3CF_2SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ,  $(SF_5)_3C^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $SCN^-$ , y  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$  como anión de la sal de litio.

Un aspecto de la presente invención puede preparar una batería secundaria de litio ensamblando el electrodo negativo prelitado, el electrodo positivo, el separador y el electrolito mediante un método convencional de ensamblar una batería secundaria de litio.

La batería secundaria de litio de la presente invención puede caracterizarse porque tiene una densidad de energía por volumen de 800 Wh/l o más, particularmente de 900 Wh/l o más, y más particularmente de 1.000 Wh/l o más, y tiene características de vida útil en la que la retención de capacidad puede mantenerse al 60 % o más, particularmente al 70 % o más, y más particularmente al 80 % o más incluso después de 500 ciclos o más.

Incluso en un caso en el que la batería secundaria de litio de la presente invención incluye el electrodo negativo prelitado en condiciones específicas, para lograr una larga vida útil y una densidad de energía ultraalta, puede ser un aspecto de la batería secundaria de litio que la capacidad irreversible total del electrodo positivo sea mayor que la capacidad irreversible total del electrodo negativo mientras se satisfacen las condiciones de la siguiente ecuación 1, y un potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio está en un intervalo de -0,1 V a 0,7 V, por ejemplo, de 0 V a 0,6 V.

[Ecuación 1]

$$150 < (\text{capacidad de descarga de electrodo negativo} / \text{capacidad de descarga de batería secundaria de litio}) \times 100 < 300,$$

en la que la capacidad de descarga del electrodo negativo es la capacidad de descarga del electrodo negativo, en la que es un valor medido preparando una semicelda de botón que incluye el electrodo negativo, como electrodo positivo, y el metal de litio como electrodo negativo.

Específicamente, la capacidad de descarga del electrodo negativo es la capacidad de descarga del electrodo negativo separado de la batería secundaria de litio, en la que denota un valor de capacidad de descarga medido preparando una semicelda de botón que incluye el electrodo correspondiente, como electrodo positivo, y el metal de litio como electrodo negativo, cargando completamente la semicelda de botón, y luego descargando completamente la semicelda de botón, y la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio denota un valor de capacidad de descarga medido cargando completamente la batería secundaria de litio de la presente invención y luego descargando completamente la batería secundaria de litio.

Específicamente, un motivo para que la batería secundaria de litio de la presente invención satisfaga la ecuación 1 es limitar un gran desplazamiento de contracción y expansión del material activo de electrodo negativo para satisfacer características de larga vida útil y, simultáneamente, satisfacer la alta densidad de energía limitando el volumen de la batería hasta un determinado nivel.

Además, la batería secundaria de litio de la presente invención puede ser una en la que la capacidad irreversible total del electrodo positivo sea mayor que la capacidad irreversible total del electrodo negativo.

Esto puede evitar la degradación debido a un cortocircuito del material activo de electrodo negativo que tiene una gran capacidad y un gran coeficiente de contracción-expansión durante la descarga del electrodo negativo.

Además, la presente invención puede ser una en la que el potencial relativo del electrodo negativo de la presente

invención con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio esté en un intervalo de -0,1 V a 0,7 V, por ejemplo, de 0 V a 0,6 V. El potencial relativo del electrodo negativo puede obtenerse mediante una prueba de tres electrodos en la que se inserta un electrodo de referencia, o mediante la medición de una diferencia de potencial en una celda de botón que se prepara separando el electrodo negativo de la batería secundaria completamente cargada y luego volviendo a ensamblar el electrodo negativo separado y el metal de litio.

Específicamente, si el intervalo de tensión de funcionamiento se establece a de 4,2 V a 2,5 V, el potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio a un potencial de carga completa de 4,2 V puede ser de -0,1 V o más, por ejemplo, de 0 V o más, y el potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio a un potencial de descarga completa de 2,5 V puede ser de 0,7 V o menos, por ejemplo, de 0,6 V o menos.

El potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio a un potencial de carga completa y el potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio a un potencial de descarga completa son intervalos que no pueden obtenerse mediante una combinación de materiales de electrodo positivo/electrodo negativo comerciales sin un procedimiento de prelitación que satisfaga la ecuación 1 de la presente invención.

Específicamente, dado que el silicio tiene una capacidad máxima teórica de aproximadamente 4.020 mAh/g (9.800 mAh/cc, gravedad específica: 2,23), que es mucho mayor que la de un material a base de carbono, el silicio ha estado en el centro de atención como un material de electrodo negativo de alta capacidad.

Sin embargo, el silicio tiene una limitación en cuanto a que la duración de la vida útil por ciclo de una batería puede reducirse debido a que un electrodo negativo se degrada mientras el silicio se somete a repetidas expansiones (hasta 4 veces) y contracción, que son mucho mayores que las del material activo a base de carbono, durante la carga y descarga.

Específicamente, cuando se reacciona con litio para mostrar la capacidad teórica máxima, la tasa de expansión de volumen de un compuesto a base de carbono (por ejemplo, grafito) es aproximadamente del 10 %, pero los materiales anteriores muestran una expansión de volumen del 100 % o más y la expansión de volumen máxima del 400 %. En general, cuanto mayor es el cambio de volumen, mayor es la capacidad, pero el cambio de volumen daña el electrodo mismo durante el funcionamiento de la batería y reduce la vida útil de la batería debido a una reducción en la adhesión interfacial al colector de corriente.

Este fenómeno se intensifica adicionalmente a medida que se aumenta la cantidad de material activo de electrodo negativo de alta capacidad para preparar una celda de alta densidad de energía. Por tanto, la batería secundaria de litio de la presente invención puede ser una en la que la batería secundaria de litio incluye un electrodo negativo prelitado, en la que la capacidad irreversible total del electrodo positivo es mayor que la capacidad irreversible total del electrodo negativo mientras se satisface la siguiente ecuación 1, y el potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio está en un intervalo de -0,1 V a 0,7 V para lograr un intervalo en el que pueden obtenerse al mismo tiempo las características de vida útil óptimas y la máxima densidad de energía del electrodo negativo de silicio.

[Ecuación 1]

$$150 < (\text{capacidad de descarga del electrodo negativo} / \text{capacidad de descarga de la batería secundaria de litio}) \times 100 < 300.$$

Además, la presente invención puede proporcionar un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio de la presente invención y un paquete de baterías usado como fuente de energía de al menos un dispositivo de tamaño mediano y grande seleccionado del grupo que consiste en una herramienta eléctrica, un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable y un sistema de almacenamiento de energía.

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle ejemplos de la presente invención de tal manera que pueda llevarlos a cabo fácilmente una persona con conocimientos habituales en la técnica a la que pertenece la presente invención. Sin embargo, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a los ejemplos establecidos en el presente documento.

#### Ejemplo 1

##### 1. Preparación del electrodo positivo

Se mezclaron un material activo de electrodo positivo  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}]\text{O}_2$  (eficiencia inicial: 90 %), KF1100 como aglutinante y Super-C como agente conductor con N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, en una razón en peso de 93:4:3 para preparar una composición de material activo de electrodo positivo.

Se recubrieron ambas superficies de una película delgada de aluminio (Al) de 20  $\mu\text{m}$  de grosor, como colector de



electrodo positivo, con la composición de material activo de electrodo positivo, se secaron y luego se prensaron con rodillo para preparar un electrodo positivo.

## 2. Preparación del electrodo negativo prelitado

### (1) Formación de la primera capa

Se mezclaron un material activo de electrodo negativo de Si puro (eficiencia inicial: 93 %), negro de carbono y grafito, como agentes conductores, y ácido poliacrílico como aglutinante, en una razón en peso de 70:2:18:10 para preparar 5 g de una mezcla.

Se preparó una suspensión de electrodo negativo añadiendo 8 g de agua destilada a la mezcla. Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 20  $\mu\text{m}$  de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo de modo que una capacidad de carga convencional (x) fuera de 5,30 mAh/cm<sup>2</sup> y una capacidad de descarga convencional fuera de 4,93 mAh/cm<sup>2</sup>, y luego se secó. En este caso, la temperatura del aire circulante fue de 60 °C. Posteriormente, se prensó con rodillo el colector de electrodo negativo recubierto, se secó en un horno de vacío a 130 °C durante 12 horas y luego se troqueló para dar un tamaño de 3,4 cm x 5,0 cm para preparar el colector sobre el cual se formó una capa de material activo de electrodo negativo.

La capacidad de carga convencional y la capacidad de descarga convencional corresponden a una cantidad de carga de la carga y a una cantidad de carga de la descarga del material activo de electrodo negativo descrito anteriormente, respectivamente. La capacidad de carga convencional y la capacidad de descarga convencional fueron valores medidos después de preparar una semicelda de botón que incluía el colector sobre el cual se formó la capa de material activo de electrodo negativo, como electrodo positivo, y metal de litio como electrodo negativo. Específicamente, la capacidad de carga convencional corresponde a una cantidad de carga de capacidad medida a una tensión de carga de 0,005 V hasta una corriente de corte de 0,005 C en condiciones de corriente constante (CC)/tensión constante (CV), y la capacidad de descarga convencional denota una cantidad de carga de capacidad correspondiente a 1,5 V en la semicelda de botón.

Se formó una primera capa sobre el colector, sobre la cual se formó la capa de material activo de electrodo negativo, mediante pulverización catódica tal como se describe a continuación. Específicamente, la primera capa se formó depositando litio con una potencia de pistola de 60 W durante 30 minutos a un vacío de 10 mtorr ajustando la presión parcial del gas en una atmósfera de argón (Ar). En este caso, el grosor de la primera capa formada fue de 3,93  $\mu\text{m}$  y la cantidad de carga de la primera capa fue de 0,81 mAh/cm<sup>2</sup>. Después de determinar la capacidad irreversible de la semicelda de botón que usaba el electrodo de metal de litio como electrodo negativo e incluía el colector que incluía la capa de material activo de electrodo negativo sin la primera capa como electrodo positivo, se confirmó la cantidad de carga de la primera capa calculando una diferencia entre la capacidad irreversible de la semicelda de botón que usaba el electrodo de metal de litio como electrodo negativo e incluía el colector que incluía la capa de material activo de electrodo negativo sin la primera capa como electrodo positivo y la capacidad irreversible de una semicelda de botón que incluía el colector de corriente que tenía la primera capa formada sobre la capa de material activo de electrodo negativo.

### (2) Formación de la segunda capa

Se formó una segunda capa sobre la primera capa mediante pulverización catódica con magnetron de RF tal como se describe a continuación. Específicamente, la segunda capa se formó depositando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una potencia de pistola de 90 W durante 1 hora a un vacío de 10 mtorr ajustando la presión parcial del gas en una atmósfera de Ar. En este caso, el grosor de la segunda capa formada fue de 150 nm.

## 3. Preparación de la batería secundaria de litio

Se preparó una disolución de electrolito disolviendo LiPF<sub>6</sub> 1 M en una disolución en la que se añadió carbonato de vinileno a un disolvente en el que se mezclaron carbonato de etileno, carbonato de dietilo y carbonato de dimetilo en una razón en volumen de 1:1:2.

Después de preparar una celda mediante un método convencional usando el electrodo positivo y el electrodo negativo así preparados con un separador de polietileno, se inyectó la disolución de electrolito preparada para preparar una batería secundaria de litio.

La batería secundaria de litio preparada tenía una (capacidad de descarga del electrodo negativo/capacidad de descarga de la batería secundaria de litio)  $\times$  100 de 230, la capacidad irreversible total del electrodo positivo era mayor que la capacidad irreversible total del electrodo negativo, y el potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio estaba en un intervalo de 0 V a 0,6 V.

La capacidad de descarga del electrodo negativo era un valor medido preparando una semicelda de botón que

incluía el electrodo negativo, como electrodo positivo, y el metal de litio como electrodo negativo.

#### Ejemplo comparativo 1

- 5 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó un electrodo negativo sin prelitiación para preparar la batería secundaria de litio en el ejemplo 1.

10 La batería secundaria de litio preparada tenía una (capacidad de descarga del electrodo negativo/capacidad de descarga de la batería secundaria de litio)  $\times$  100 de más de 400, la capacidad irreversible total del electrodo positivo era menor que la capacidad irreversible total del electrodo negativo y el potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio estaba en un intervalo de 0 V a 1,3 V.

#### Ejemplo comparativo 2

- 15 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó en el ejemplo 1 un electrodo negativo prelitiado, en el que el grosor de una primera capa era de 2,01  $\mu\text{m}$  y la cantidad de carga de la primera capa era de 0,41 mAh/cm<sup>2</sup>.

20 La batería secundaria de litio preparada tenía una (capacidad de descarga del electrodo negativo/capacidad de descarga de la batería secundaria de litio)  $\times$  100 de más de 300, la capacidad irreversible total del electrodo positivo era mayor que la capacidad irreversible total del electrodo negativo y el potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio estaba en un intervalo de -0,1 V a 0,8 V.

#### Ejemplo comparativo 3

- 25 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó en el ejemplo 1 un electrodo negativo prelitiado, en el que el grosor de una primera capa era de 7  $\mu\text{m}$  y la cantidad de carga de la primera capa era de 1,44 mAh/cm<sup>2</sup>.

30 La batería secundaria de litio preparada tenía una (capacidad de descarga del electrodo negativo/capacidad de descarga de la batería secundaria de litio)  $\times$  100 de menos de 150, la capacidad irreversible total del electrodo positivo era mayor que la capacidad irreversible total del electrodo negativo, y el potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio estaba en un intervalo de 0 V a 0,6 V.

#### Ejemplo experimental 1: Medición del cambio en el intervalo utilizable mediante prelitiación del electrodo negativo

- 40 Los gráficos de carga y descarga del electrodo negativo y del electrodo positivo de las baterías secundarias de litio del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo 1 se muestran en la figura 1, en la que el gráfico de carga y descarga del electrodo negativo representa un potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio.

45 Tal como se ilustra en la figura 1, dado que una parte de la capacidad de carga del electrodo negativo puede cargarse preferentemente debido al litio suministrado desde la primera capa, en lugar del litio desde el electrodo positivo, como se realizó el tratamiento de prelitiación del electrodo negativo, parte del litio suministrado desde la primera capa puede compensar la capacidad irreversible del electrodo negativo y parte del mismo puede cargarse en el electrodo negativo. Por tanto, puede desplazarse el perfil del electrodo negativo desde la curva negra existente a una curva azul mientras se mantiene el perfil del electrodo positivo.

50 Dado que parte del litio suministrado desde la primera capa amplió el intervalo disponible de la propia batería del ejemplo 1 en comparación con el ejemplo comparativo 1, puede entenderse que se aumentó la capacidad.

55 Con respecto al ejemplo 1, el potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de 4,2 a 2,5 V estaba en un intervalo de 0 a 0,6 V. Por el contrario, con respecto al ejemplo comparativo 1, el potencial relativo del electrodo negativo con respecto al metal de litio estaba en un intervalo de 0 a 1,3 V.

60 Como principal mecanismo de degradación de los materiales activos de electrodo negativo que tienen una capacidad de 1.000 mAh/g o más, la degradación de la batería se produce debido a la expansión y contracción durante la reacción de la batería, en la que la degradación de la batería se produce principalmente durante la contracción cuando se produce un cortocircuito con una red conductora circundante, en lugar de durante la expansión cuando se mantiene un cortocircuito eléctrico. Con respecto al ejemplo 1, dado que se controló una tensión final de descarga de la batería secundaria antes de un potencial umbral al cual se produjo el cortocircuito con la red conductora circundante, la característica de vida útil se mantuvo bien pero, con respecto al ejemplo comparativo 1, dado que un potencial del electrodo negativo aumentó por encima del potencial umbral, el material

activo de electrodo negativo se contrajo excesivamente y, por tanto, puede entenderse que las características de vida útil se degradaron rápidamente como en el ejemplo experimental 3.

#### Ejemplo experimental 2: Medición de la densidad de energía de una batería secundaria de litio

Para medir la densidad de energía por volumen de las baterías secundarias de litio preparadas según el ejemplo y los ejemplos comparativos, la medición se realizó mediante el siguiente método experimental y los resultados del mismo se presentan en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

|                                        | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo comparativo 3 |
|----------------------------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Densidad de energía por volumen (Wh/l) | 1000      | 750                   | 780                   | 830                   |

Tal como se ilustra en la tabla 1, puede confirmarse que la batería secundaria de litio del ejemplo tenía una densidad de energía por volumen significativamente mejor que las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos.

#### Ejemplo experimental 3: Evaluación de las características de vida útil de una batería secundaria de litio

Las características de vida útil de las baterías secundarias de litio preparadas según el ejemplo y los ejemplos comparativos se evaluaron mediante el siguiente método experimental.

Específicamente, después de que las baterías secundarias de litio se cargaron a 0,5 C hasta una tensión final de carga de 4,4 V, las baterías secundarias de litio se descargaron a 1 C hasta una tensión final de descarga de 2,5 V, se realizaron 500 ciclos de descarga para evaluar las características de vida útil, y los resultados de medir la retención de la capacidad de descarga se presentan en la tabla 2.

Retención de capacidad de descarga (%) = (capacidad de descarga del  $n^{\text{ésimo}}$  ciclo / (capacidad de descarga del 1<sup>er</sup> ciclo) × 100

[Tabla 2]

|                                        | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo comparativo 3 |
|----------------------------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Retención de capacidad de descarga (%) | 82        | 0                     | 35                    | 0                     |

Tal como se ilustra en la tabla 2, con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo, dado que la capacidad de descarga se mantuvo al 80 % o más incluso después de 500 ciclos o más, puede confirmarse que las características de vida útil fueron significativamente mejores que las de los ejemplos comparativos.

# REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria de litio, que comprende:  
5 un electrodo negativo;  
un electrodo positivo;  
10 un separador; y  
un electrolito,  
en la que el electrodo negativo comprende:  
15 un colector de corriente;  
una capa de material activo de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo,  
dispuesta sobre el colector de corriente; una primera capa dispuesta sobre la capa de material activo de  
20 electrodo negativo, primera capa que comprende litio; y  
una segunda capa dispuesta sobre la primera capa, segunda capa que comprende un material inorgánico,  
en la que una capacidad irreversible total del electrodo positivo es mayor que una capacidad irreversible  
25 total del electrodo negativo mientras que la batería secundaria de litio satisface la ecuación 1, y  
un potencial relativo del electrodo negativo con respecto a metal de litio en un intervalo de tensión de  
funcionamiento de la batería secundaria de litio está en un intervalo de -0,1 V a 0,7 V:  
[Ecuación 1]  
30 
$$150 < (\text{capacidad de descarga de electrodo negativo/capacidad de descarga de batería secundaria de litio}) \times 100 < 300$$
  
en la que la capacidad de descarga del electrodo negativo es un valor medido preparando una semicelda  
35 de botón que incluye el electrodo negativo, como electrodo positivo, y el metal de litio como electrodo  
negativo.
2. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el potencial relativo del electrodo negativo  
40 con respecto al metal de litio en el intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio  
está en un intervalo de 0 V a 0,6 V.
3. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la primera capa tiene un grosor de 3,0  $\mu\text{m}$  a  
4,0  $\mu\text{m}$ .
- 45 4. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la primera capa tiene un grosor de 2,5  $\mu\text{m}$  a  
4,5  $\mu\text{m}$ .
5. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el material activo de electrodo negativo tiene  
una capacidad de 1.000 mAh/g o más.
- 50 6. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el material activo de electrodo negativo  
comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en silicio, estaño, titanio, aluminio, plomo,  
zinc, bismuto, indio, magnesio, galio y cadmio.
- 55 7. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el electrodo positivo comprende un material  
activo de electrodo positivo representado por una fórmula de  $\text{LiNi}_{1-a}\text{M}_a\text{O}_2$ , en la que M es al menos uno  
seleccionado del grupo que consiste en cobalto, manganeso, aluminio, cobre, hierro, magnesio, boro y  
galio, y a satisface  $0,01 \leq a \leq 0,3$ .
- 60 8. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el material inorgánico comprende al menos  
uno seleccionado del grupo que consiste en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .

FIGURA

FIG. 1

