

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 008 409**

51 Int. Cl.:

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2021 PCT/KR2021/000733**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2021 WO21153936**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2021 E 21747329 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025 EP 4080615**

54 Título: **Material activo de electrodo positivo para batería secundaria y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

29.01.2020 KR 20200010693

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

24.03.2025

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**PARK, SANG MIN;
LHO, EUN SOL;
PARK, SUNG BIN;
KIM, SEUL KI;
WANG, WEN XIU y
JUNG, WANG MO**

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 008 409 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 y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 **[Campo técnico]**Campo técnico

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

[Antecedentes de la técnica]

15 Recientemente, en respuesta a la rápida difusión de dispositivos electrónicos que usan baterías, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, vehículos eléctricos, y similares, está aumentando rápidamente la demanda de baterías secundarias que tengan un tamaño pequeño, un peso liviano, y una capacidad relativamente alta. En particular, las baterías secundarias de litio han estado en el foco de atención como una fuente de alimentación de accionamiento para dispositivos portátiles debido a que tienen un peso liviano y una alta densidad de energía. Por consiguiente, se han realizado continuamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de las baterías secundarias de litio.

20 Las baterías secundarias de litio generan energía eléctrica a través de reacciones de oxidación y reducción cuando los iones de litio se intercalan/desintercalan en/desde un electrodo positivo y un electrodo negativo mientras que una disolución de electrolito orgánico o una disolución de electrolito polimérico llena un espacio vacío entre un electrodo positivo y un electrodo negativo que consisten en materiales activos que permiten la intercalación y desintercalación de iones de litio.

25 Como materiales activos de electrodo positivo para baterías secundarias de litio, se han usado óxido de litio-cobalto (LiCoO_2), óxido de litio-níquel (LiNiO_2), óxido de litio-manganeso (LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), compuesto de fosfato de litio-hierro (LiFePO_4), y similares. Entre ellos, se ha usado ampliamente el óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) debido a que tiene una alta tensión de funcionamiento y excelentes características de capacidad y se ha aplicado como materiales activos de electrodo positivo para un funcionamiento a alta tensión. Sin embargo, el óxido de litio-cobalto tiene una limitación en el uso masivo como fuente de alimentación en el campo de los vehículos eléctricos y similares debido a un aumento en el precio del cobalto (Co) y al suministro inestable del mismo y, por tanto, ha aumentado la necesidad de desarrollar materiales activos de electrodo positivo que puedan reemplazar a los óxidos de litio-cobalto.

30 Por consiguiente, se ha desarrollado óxido de metal de transición compuesto de litio a base de níquel-cobalto-manganeso (a continuación en el presente documento, denominado simplemente "óxido de metal de transición compuesto de litio a base de NCM"), en el que una parte del cobalto (Co) se sustituye por níquel (Ni) y manganeso (Mn). Recientemente, se ha realizado un estudio para aumentar la capacidad aumentando el contenido de Ni en el óxido de metal de transición compuesto de litio a base de NCM. Sin embargo, en el caso de materiales activos de electrodo positivo ricos en níquel (Ni) que tienen un alto contenido de níquel, a medida que aumenta el contenido de níquel, se degrada la estabilidad térmica, aumenta la resistencia debido a reacciones secundarias que se producen cada vez más durante una reacción electroquímica, y se genera cada vez más gas.

35 Para compensar los problemas, se han realizado intentos para mejorar problemas, tales como degradación de la estabilidad térmica y un aumento en las reacciones secundarias y la resistencia, minimizando una superficie de contacto de partículas secundarias realizando una sobrecocción mientras se aumenta la temperatura de cocción en la preparación del material activo de electrodo positivo. Sin embargo, cuando el grado de sobrecocción no se ajusta apropiadamente debido a la dificultad de controlar la sobrecocción realizada mientras se aumenta la temperatura de cocción, existe un problema de deterioro del rendimiento tal como una degradación de la eficiencia de carga/descarga, un aumento en la resistencia, y similares.

55 **[Documentos de la técnica relacionada]****[Documentos de patente]**

60 (Documento de patente 1) Publicación de patente coreana sin examinar n.º 2019-0068484

[Divulgación]**[Problema técnico]**

65 La presente invención se refiere a proporcionar un material activo de electrodo positivo, que es un óxido de metal de transición compuesto de litio a base de NCM rico en níquel (Ni) y se forma en forma de partículas individuales a

través de sobrecocción de manera que se mejora la estabilidad térmica, se suprime el aumento de las reacciones secundarias y la resistencia, y se mejoran las características superficiales de la partícula en la formación de las partículas individuales, dando como resultado la mejora de la eficiencia de carga/descarga, las características de salida, y las características de vida útil a alta temperatura.

[Solución técnica]

Un aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, que es un óxido de metal de transición compuesto de litio que contiene níquel, cobalto, y manganeso y que tiene un contenido de níquel que representa el 60 % en mol o más de metales (M) contenidos en el óxido de metal de transición compuesto de litio, en el que M excluye litio, y está en forma de partículas individuales que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 1 a 10 μm , en el que una región de 100 nm que se extiende desde la superficie hacia el centro de una partícula del óxido de metal de transición compuesto de litio tiene estructuras cristalinas de un grupo espacial Fd3M y de un grupo espacial Fm3m, y la razón de fases (Fd3M/Fm3m), que es una razón de la longitud recta máxima de porciones ocupadas por la estructura cristalina del grupo espacial Fd3M y la estructura cristalina del grupo espacial Fm3m, es de 0,2 a 0,7, tal como se determina en una imagen de sección transversal de la parte de superficie de partícula de la partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio, que se obtiene usando microscopía electrónica de transmisión (TEM), y en el que las partículas individuales están en forma de partículas individuales formadas por una partícula primaria o en forma de una partícula secundaria formada por la aglomeración de varias partículas primarias.

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

[Efectos ventajosos]

Según la presente invención, un material activo de electrodo positivo, que es un óxido de metal de transición compuesto de litio a base de NCM rico en níquel (Ni), se forma en forma de partículas individuales de manera que se mejora la estabilidad térmica, se suprime el aumento de las reacciones secundarias y la resistencia, y se mejoran las características superficiales controlando la estructura cristalina de la superficie de partícula en la formación de las partículas individuales, dando como resultado la mejora de la eficiencia de carga/descarga, las características de salida, y las características de vida útil a alta temperatura.

[Descripción de los dibujos]

La figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de una sección transversal de un material activo de electrodo positivo preparado en el ejemplo 2.

[Modos de la invención]

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

En esta memoria descriptiva, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede definirse como un diámetro de partícula correspondiente al 50 % del volumen acumulado en una curva de distribución de diámetro de partícula. El diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede medirse usando, por ejemplo, un método de difracción láser. Por ejemplo, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) del material activo de electrodo positivo puede medirse dispersando partículas de material activo de electrodo positivo en un medio de dispersión, introduciendo la dispersión en un analizador de tamaño de partícula por difracción láser disponible comercialmente (por ejemplo, Microtrac MT 3000), irradiando la misma con ondas ultrasónicas a una frecuencia de aproximadamente 28 kHz y una salida de 40 W, y luego calculando un diámetro de partícula promedio (D_{50}) correspondiente al 50 % del volumen acumulado en el analizador.

En esta memoria descriptiva, un "material activo de electrodo positivo en forma de partículas individuales" es un concepto en contraposición a un material activo de electrodo positivo en forma de una partícula secundaria esférica formada por la aglomeración de varias decenas a varias centenas de partículas primarias usando un método convencional, y significa un material activo de electrodo positivo formado por diez partículas primarias como máximo. Específicamente, el material activo de electrodo positivo en forma de partículas individuales usado en el presente documento está en forma de partículas individuales formadas por una partícula primaria o en forma de una partícula secundaria formada por la aglomeración de varias partículas primarias.

En esta memoria descriptiva, una "partícula primaria" significa la unidad más pequeña de una partícula reconocida

cuando un material activo de electrodo positivo se observa a través de un microscopio electrónico de barrido, y una "partícula secundaria" significa una estructura secundaria formada por la aglomeración de una pluralidad de partículas primarias.

En esta memoria descriptiva, sobrecocción significa cocción realizada a una temperatura de 50 °C a 200 °C superior a una temperatura de cocción generalmente apropiada en la preparación de un material activo de electrodo positivo. Por ejemplo, en la preparación de un óxido de metal de transición compuesto de litio que tiene una razón molar Ni:Co:Mn de 85:5:10 como material activo de electrodo positivo, se conoce que la temperatura de cocción generalmente apropiada es de 690 °C a 790 °C, pero sobrecocción significa cocción realizada a de 800 °C a 900 °C.

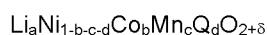
<Material activo de electrodo positivo>

Un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la presente invención es un óxido de metal de transición compuesto de litio que contiene níquel, cobalto, y manganeso y que tiene un contenido de níquel que representa el 60 % en mol o más de metales (M) excluyendo litio y está en forma de partículas individuales que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 1 a 10 μm , en el que una región de 100 nm que se extiende desde la superficie hacia el centro de una partícula del óxido de metal de transición compuesto de litio tiene estructuras cristalinas de un grupo espacial Fd3M y de un grupo espacial Fm3m, y la razón de fases (Fd3M/Fm3m), que es una razón de la longitud recta máxima de porciones ocupadas por la estructura cristalina del grupo espacial Fd3M y la estructura cristalina del grupo espacial Fm3m, es de 0,2 a 0,7, tal como se determina en una imagen de sección transversal de la parte de superficie de partícula de la partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio, que se obtiene usando microscopía electrónica de transmisión (TEM), y en el que las partículas individuales están en forma de partículas individuales formadas por una partícula primaria o en forma de una partícula secundaria formada por la aglomeración de varias partículas primarias.

El material activo de electrodo positivo según la presente invención es un óxido de metal de transición compuesto de litio a base de NCM que contiene níquel (Ni), cobalto (Co), y manganeso (Mn). El óxido de metal de transición compuesto de litio es un óxido de metal de transición compuesto de litio a base de NCM rico en níquel (Ni) que tiene un contenido de níquel que representa el 60 % en mol o más del contenido total de metales excluyendo litio (Li). Más preferiblemente, el contenido de níquel (Ni) puede representar el 70 % en mol o más, e incluso más preferiblemente el 80 % en mol o más. Cuando el contenido de níquel (Ni) representa el 60 % en mol o más del contenido total de metales (M) excluyendo litio (Li) en el óxido de metal de transición compuesto de litio, puede garantizarse una mayor capacidad.

El óxido de metal de transición compuesto de litio puede estar representado por la siguiente fórmula química 1.

[Fórmula química 1]



En la fórmula química 1, Q es uno cualquiera o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, V, Ti, y Zr, y $1,0 \leq a \leq 1,2$, $0 < b \leq 0,4$, $0 < c \leq 0,3$, $0 \leq d \leq 0,1$, $0 < b+c+d \leq 0,4$, y $-0,1 \leq \delta \leq 1,0$.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula química 1, Li puede estar contenido en una cantidad correspondiente a a, es decir, que satisface $1,0 \leq a \leq 1,2$. Cuando a es menor de 1,0, puede haber un riesgo de que puede degradarse la capacidad, y cuando a supera 1,2, las partículas se sinterizan en un procedimiento de cocción y, por tanto, puede ser difícil preparar un material activo de electrodo positivo. Teniendo en cuenta el equilibrio entre notabilidad del efecto de mejorar las características de capacidad del material activo de electrodo positivo según el control del contenido de Li y la capacidad de sinterización en la preparación del material activo, Li puede estar contenido más preferiblemente en una cantidad que satisface $1,1 \leq a \leq 1,2$.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula química 1, Ni puede estar contenido en una cantidad correspondiente a $1-(b+c+d)$, por ejemplo, que satisface $0,6 \leq 1-(b+c+d) < 1$. Cuando el contenido de Ni en el óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula química 1 es de 0,6 o más, se garantiza una cantidad de Ni suficiente para contribuir a la carga y descarga y, por tanto, puede fomentarse un aumento en la capacidad. Más preferiblemente, Ni puede estar contenido en una cantidad que satisface $0,80 \leq 1-(b+c+d) \leq 0,99$.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula química 1, Co puede estar contenido en una cantidad correspondiente a b, es decir, que satisface $0 < b \leq 0,4$. Cuando el contenido de Co en el óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula química 1 supera 0,4, puede haber un riesgo de que pueden aumentar los costes. Teniendo en cuenta que la inclusión de Co tiene el efecto de mejorar notablemente las características de capacidad, Co puede estar contenido, más específicamente, en una cantidad que satisface $0,05 \leq b \leq 0,2$.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula química 1, Mn puede estar

contenido en una cantidad correspondiente a c , es decir, que satisface $0 < c \leq 0,3$. Cuando c en el óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula química 1 supera 0,3, puede haber un riesgo de que pueden degradarse bastante las características de salida y las características de capacidad de una batería. Mn puede estar contenido, más específicamente, en una cantidad que satisface $0,05 \leq c \leq 0,2$.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula química 1, Q puede ser un elemento dopante incluido en la estructura cristalina del óxido de metal de transición compuesto de litio y puede estar contenido en una cantidad correspondiente a d , es decir, que satisface $0 \leq d \leq 0,1$.

El material activo de electrodo positivo, que es el óxido de metal de transición compuesto de litio, según la presente invención está en forma de partículas individuales que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 1 a 10 μm . Más preferiblemente, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede ser de 2 a 7 μm , e incluso más preferiblemente, de 3 a 6 μm . Cuando el material activo de electrodo positivo, que es el óxido de metal de transición compuesto de litio, está en forma de partículas individuales formadas por partículas primarias, puede aumentarse la estabilidad térmica, y puede mejorarse la generación de reacciones secundarias.

Un método de formación de partículas individuales no está particularmente limitado, y la partícula individual puede formarse habitualmente realizando sobrecocción mientras se aumenta la temperatura de cocción. Además, las partículas individuales pueden prepararse usando aditivos útiles para la sobrecocción o cambiando el material de partida. Cuando las partículas individuales se forman tal como se describió anteriormente, puede aumentarse la estabilidad térmica, y puede suprimirse el aumento de las reacciones secundarias y la resistencia. El material activo de electrodo positivo en forma de partículas individuales puede formarse, por ejemplo, añadiendo una fuente de litio (por ejemplo, LiOH , Li_2CO_3 , etc.) a un hidróxido de metal de transición compuesto que contiene níquel, cobalto, y manganeso (por ejemplo, $\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,10}(\text{OH})_2$), luego mezclándolos, y realizando sobrecocción a de 800 °C a 900 °C bajo una atmósfera de oxígeno durante de 10 horas a 25 horas.

Según el material activo de electrodo positivo de la presente invención, una región de 100 nm que se extiende desde la superficie hacia el centro de una partícula del óxido de metal de transición compuesto de litio tiene estructuras cristalinas de un grupo espacial Fd3M y de un grupo espacial Fm3m, y la razón de fases (Fd3M/Fm3m), que es una razón de la longitud recta máxima de porciones ocupadas por la estructura cristalina del grupo espacial Fd3M y la estructura cristalina del grupo espacial Fm3m, es de 0,2 a 0,7, tal como se determina en una imagen de sección transversal de la parte de superficie de partícula de la partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio, que se obtiene usando microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la presente invención, la estructura cristalina y la razón de fases de la superficie de material activo de electrodo positivo pueden obtenerse obteniendo una imagen de sección transversal de una parte de superficie de partícula usando TEM, luego analizando una fase, y calculando la razón (Fd3M/Fm3m) de la longitud recta máxima de porciones ocupadas por las estructuras cristalinas del grupo espacial Fd3M y del grupo espacial Fm3m, respectivamente.

Según el material activo de electrodo positivo de la presente invención, dado que una región de 100 nm que se extiende desde la superficie hacia el centro de una partícula individual tiene una mezcla de estructuras cristalinas de un grupo espacial Fd3M y de un grupo espacial Fm3m, y la razón de fases (Fd3M/Fm3m) satisface el intervalo de 0,2 a 0,7, pueden mejorarse las características superficiales de una partícula individual, y pueden aumentarse la eficiencia de carga/descarga, las características de salida, y las características de vida útil a alta temperatura.

Específicamente, cuando la razón de fases (Fd3M/Fm3m) en la región de 100 nm que se extiende desde la superficie hacia el centro de la partícula individual es menor de 0,2, pueden degradarse las características de tasa y las características de salida (salida a temperatura ambiente y baja temperatura), y cuando la razón de fases supera 0,7, pueden degradarse la reactividad superficial y las características de vida útil (tasa de retención de capacidad y tasa de aumento de resistencia).

Más preferiblemente, la razón de fases (Fd3M/Fm3m) en la región de 100 nm que se extiende desde la superficie hacia el centro de la partícula individual puede ser de 0,3 a 0,6, e incluso más preferiblemente de 0,35 a 0,5.

Además, más preferiblemente, una región de 500 nm que se extiende desde la superficie hacia el centro de una partícula del óxido de metal de transición compuesto de litio puede tener estructuras cristalinas de un grupo espacial Fd3M y de un grupo espacial Fm3m, y la razón de fases (Fd3M/Fm3m) puede ser de 0,2 a 0,7, y más preferiblemente de 0,35 a 0,5.

El material activo de electrodo positivo según la realización de la presente invención puede formarse mezclando un material activo de electrodo positivo y una fuente de litio y ajustando las condiciones de procedimiento de preparación tales como añadir aditivos de cocción durante la cocción, ajustar la temperatura de cocción, ajustar la razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a metales (M) excluyendo litio, ajustar el tamaño y la forma de la materia prima, y similares, pero la presente invención no se limita particularmente a las condiciones de procedimiento de preparación descritas anteriormente.

La razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a metales (M) excluyendo litio en el material activo de electrodo positivo, que es el óxido de metal de transición compuesto de litio, puede ser de 1,1 a 1,2, preferiblemente de 1,11 a 1,18, y más preferiblemente de 1,12 a 1,16. Cuando la razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a metales (M) excluyendo litio satisface el intervalo de 1,1 a 1,2, puede contribuir a aumentar la cristalinidad, y puede producirse un efecto de flujo durante la cocción.

La razón de mezclado de cationes de níquel en una capa de litio en la estructura del material activo de electrodo positivo, que es el óxido de metal de transición compuesto de litio, según la presente invención puede ser del 1,5 % o menos, preferiblemente del 1,0 % o menos, y más preferiblemente del 0,8 % o menos. Cuando la razón de mezclado de cationes de níquel en una capa de litio satisface el intervalo del 1,5 % o menos, se reduce un sitio irreversible de una parte de masa del material activo de electrodo positivo y, por tanto, puede fomentarse la difusión de iones de litio, y puede mejorarse un aumento en la resistencia, dando como resultado una mejora en la eficiencia de carga/descarga y similares.

<Electrodo positivo y batería secundaria de litio>

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

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

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

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un material conductor y un aglutinante además del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

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

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

El electrodo positivo puede fabricarse mediante un método convencional de fabricación de un electrodo positivo, excepto porque se usa el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente. Específicamente, el electrodo positivo puede fabricarse aplicando una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo, que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente y, opcionalmente, un aglutinante y un material conductor, sobre un colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado y prensado con rodillo. En este caso, los tipos y contenidos del material activo de electrodo positivo, del aglutinante, y del material conductor se han descrito anteriormente.

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

Según otro método, el electrodo positivo puede fabricarse laminando, sobre un colector de corriente de electrodo positivo, una película obtenida colando la composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre un soporte independiente y retirándola del soporte.

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

La batería secundaria de litio incluye específicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto para orientarse hacia el electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito. El electrodo positivo se ha descrito anteriormente. Además, la batería secundaria de litio puede incluir además opcionalmente: un recipiente de batería que aloja un conjunto de electrodos que incluye el electrodo positivo, el electrodo negativo, y el separador; y un elemento de sellado que sella el recipiente de batería.

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

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

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

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

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

Mientras tanto, en la batería secundaria de litio, el separador sirve para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporcionar un paso para la migración de iones de litio. Como separador, puede usarse sin particular limitación cualquier separador que se use normalmente en una batería secundaria de litio, y en particular, se prefiere un separador que muestre baja resistencia a la migración de iones de electrolito y tenga una excelente capacidad de impregnación de electrolito. Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa fabricada de un polímero a base de poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, un copolímero de etileno/metacrilato, o similares, o una estructura apilada 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 fabricado de fibra de poli(tereftalato de etileno), fibra de vidrio de alto punto de fusión, o similares. Además, para garantizar resistencia al calor o resistencia mecánica, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o material polimérico y está opcionalmente en una estructura monocapa o multicapa.

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

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

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

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

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

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

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

Ejemplo 1

Se añadió una fuente de litio, LiOH, a un precursor de material activo de electrodo positivo, $\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,10}(\text{OH})_2$, de modo que la razón molar Li/metall (Ni, Co, y Mn) fuera de 1,15 y luego se mezclaron, y se añadieron y mezclaron el 1 % en peso de B_2O_3 y el 1 % en peso de K_2CO_3 . Para el tratamiento térmico primario, se introdujo el polvo mixto en un crisol de alúmina. Después de eso, se realizó cocción a 850 °C bajo una atmósfera de oxígeno durante 20 horas para preparar un óxido de metal de transición compuesto de litio. Luego, se pulverizó el óxido de metal de transición compuesto de litio, se enjuagó, y se secó para obtener un polvo, y se mezcló el polvo obtenido con el 0,1 % en peso de H_3BO_3 y se sometió a tratamiento térmico secundario a 300 °C bajo una atmósfera de aire para obtener un material activo de electrodo positivo en forma de partículas individuales.

Ejemplo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la razón molar Li/metall (Ni, Co, y Mn) fue de 1,11, y la temperatura para el tratamiento térmico primario fue de 830 °C.

Ejemplo 3

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la razón molar Li/metall (Ni, Co, y Mn) fue de 1,18, y la temperatura para el tratamiento térmico primario fue de 870 °C.

Ejemplo 4

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la razón molar Li/metall (Ni, Co, y Mn) fue de 1,18, y la temperatura para el tratamiento térmico primario fue de 890 °C.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la razón molar Li/metall (Ni, Co, y Mn) fue de 1,05, y la temperatura para el tratamiento térmico primario fue de 950 °C.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la razón molar Li/metall (Ni, Co, y Mn) fue de 1,02, y la temperatura para el tratamiento térmico primario fue de 780 °C.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la razón molar Li/metall (Ni, Co, y Mn) fue de 1,02, la temperatura para el tratamiento térmico primario fue de 780 °C, y no se añadieron el 1 % en peso de B_2O_3 ni el 1 % en peso de K_2CO_3 .

[Ejemplo experimental 1: Confirmación de la estructura superficial del material activo de electrodo positivo]

Se sometieron los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 3 a un análisis de fases superficiales usando microscopía electrónica de transmisión (TEM). Luego, se midió la longitud recta máxima de una porción ocupada por cada fase, y se calculó la razón de la misma para medir la razón de fases (Fd3M/Fm3m) de un grupo espacial Fd3M con respecto a un grupo espacial Fm3m en una región de 100 nm que se extiende desde la superficie hacia el centro de una partícula. Los resultados de la misma se muestran en la siguiente tabla 1, y en la figura 1 se muestra una imagen de TEM para el ejemplo 2.

[Tabla 1]

	Si es una partícula individual	Razón (Fd3M/Fm3m) en la región de 100 nm
Ejemplo 1	O	0,2
Ejemplo 2	O	0,45
Ejemplo 3	O	0,6
Ejemplo 4	O	0,7
Ejemplo comparativo 1	O	0,05
Ejemplo comparativo 2	O	1,2
Ejemplo comparativo 3	X	1,2

Haciendo referencia a la tabla 1, los ejemplos 1 a 4 mostraron razones de fases (Fd3M/Fm3m) que satisfacían el intervalo de 0,2 a 0,7, y los ejemplos comparativos 1 a 3 mostraron razones de fases (Fd3M/Fm3m) fuera del intervalo. Haciendo referencia a la figura 1, pueden determinarse las estructuras cristalinas de los grupos espaciales Fd3M y Fm3m de la superficie de partícula, y se confirmó que, cuando se midió la longitud recta máxima de cada porción, la razón de fases (Fd3M/Fm3m) era de 0,45.

[Ejemplo experimental 2: Eficiencia de carga/descarga]

Se mezclaron cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 4 y el ejemplo comparativo 1, negro de carbono como material conductor, y PVDF como aglutinante en una razón en peso de 96:2:2 en un disolvente de N-metilpirrolidona para preparar una mezcla de electrodo positivo (viscosidad: 5.000 mPa·s), y se aplicó la mezcla de electrodo positivo sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio, se secó a 130 °C, y se laminó con rodillo para fabricar un electrodo positivo.

Como electrodo negativo, se usó metal de litio.

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

Se sometió cada batería secundaria de litio (semicelda) fabricada a un experimento de carga/descarga realizando carga a 25 °C en el modo CC/CV de 0,2 C hasta 4,25 V (corriente final: 1/20 C) y descarga a una corriente constante de 0,2 C hasta 3,0 V, y la capacidad de carga/descarga y la eficiencia de las mismas se muestran en la siguiente tabla 2.

[Tabla 2]

	Capacidad de carga (mAh/g)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Eficiencia (%)
Ejemplo 1	227,5	205,4	90,3
Ejemplo 2	229,1	207,1	90,4
Ejemplo 3	226,0	203,0	89,8
Ejemplo 4	225,9	202,4	89,6
Ejemplo comparativo 1	228,6	197,2	86,3

Haciendo referencia a la tabla 2, puede observarse que las baterías secundarias de litio que incluían los materiales activos de electrodo positivo según los ejemplos 1 a 4 mostraron una capacidad aumentada y una eficiencia aumentada en comparación con la batería secundaria de litio que incluía el material activo de electrodo positivo según el ejemplo comparativo 1.

[Ejemplo experimental 3: Características de resistencia]

Se cargó la batería secundaria de litio (semicelda) fabricada usando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 y 2 como en el ejemplo experimental 2 a un SOC del 10 % con 1,0 C a 25 °C, y se midió la resistencia a la corriente continua (CC). Se calculó la resistencia basándose en la caída de tensión y los valores de corriente aplicados cuando se realizó descarga al SOC correspondiente con 1,0 C durante 10 segundos. Los valores de resistencia resultantes se muestran en la siguiente tabla 3.

[Tabla 3]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Resistencia (Ω) (a un SOC del 10 %)	27,1	24,4	27	28,1	54	34

Haciendo referencia a la tabla 3, puede observarse que las baterías secundarias de litio que incluían los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 4 mostraron características de resistencia sustancialmente mejoradas en comparación con las baterías secundarias de litio que incluían los materiales activos de electrodo

positivo de los ejemplos comparativos 1 y 2.

[Ejemplo experimental 4: Características de vida útil a alta temperatura]

Se fabricó una batería secundaria de litio (celda completa) usando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 3. Se fabricó la batería secundaria de litio (celda completa) de la misma manera que en el ejemplo experimental 2, excepto porque se fabricó un electrodo negativo mezclando grafito como material activo de electrodo negativo, negro de carbono como material conductor, y PVDF como aglutinante en una razón en peso de 96:2:2 en un disolvente de N-metilpirrolidona para preparar una mezcla de electrodo negativo, aplicando la mezcla de electrodo negativo sobre una superficie de un colector de corriente de cobre, seguido de secado a 130 °C y prensado con rodillo.

Se calcularon la tasa de retención de capacidad y la resistencia de descarga de cada batería secundaria de litio (celda completa) fabricada evaluando 100 ciclos a 45 °C con 0,7 C/0,5 C. Se calculó la resistencia basándose en la caída de tensión y los valores de corriente aplicados cuando se descargó una celda completamente cargada a 4,25 V con 0,5 C durante 60 segundos. La tasa de retención de capacidad y la tasa de aumento de resistencia en el ciclo 100º se muestran en la siguiente tabla 4.

Tasa de retención de capacidad = (capacidad de descarga en el 100º ciclo/capacidad de descarga en el 1º ciclo) x 100

Tasa de aumento de resistencia = (resistencia de descarga en el 100º ciclo/resistencia de descarga en el 1º ciclo) x 100

[Tabla 4]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Tasa de retención de capacidad (%) (en el 100º ciclo)	88,8	89	89,9	90,1	82,6	85,0	85,2
Tasa de aumento de resistencia (%) (en el 100º ciclo)	122,1	115,7	112,6	108,8	155,3	145,0	138,5

Haciendo referencia a la tabla 4, cuando se usaron los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 4, se mejoraron sustancialmente tanto la tasa de retención de capacidad como la tasa de aumento de resistencia después de 100 ciclos en comparación con cuando se usaron los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 a 3.

[Ejemplo experimental 5: Características de carga continua]

Se fabricó una batería secundaria de litio (semicelda) usando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 3 como en el ejemplo experimental 2. Se cargó la batería secundaria de litio (semicelda) fabricada hasta 4,7 V y luego se mantuvo en el modo CV durante 120 horas. En este caso, se integró el valor de corriente generado y se dividió entre el tiempo para calcular un valor de corriente promedio, y los resultados de la misma se muestran en la siguiente tabla 5.

[Tabla 5]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Corriente promedio (a las 120 h) (mAh)	0,03	0,06	0,025	0,031	0,15	0,22	0,25

Haciendo referencia a la tabla 5, cuando se usaron los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 4, el valor de corriente promedio generado durante 120 horas fue sustancialmente bajo en comparación con cuando se usaron los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 a 3.

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, que comprende:
 - 5 un óxido de metal de transición compuesto de litio que contiene níquel, cobalto, y manganeso y que tiene un contenido de níquel que representa el 60 % en mol o más, basándose en los metales M contenidos en el óxido de metal de transición compuesto de litio, en el que M excluye litio,
 - 10 en el que el óxido de metal de transición compuesto de litio está en forma de partículas individuales que tienen un diámetro de partícula promedio D_{50} de 1 a 10 μm ,
 - 15 en el que una región de 100 nm que se extiende desde la superficie hacia el centro de una partícula del óxido de metal de transición compuesto de litio tiene estructuras cristalinas de un grupo espacial Fd3M y de un grupo espacial Fm3m,
 - 20 en el que la razón de fases Fd3M/Fm3m, que es una razón de la longitud recta máxima de porciones ocupadas por la estructura cristalina del grupo espacial Fd3M y la estructura cristalina del grupo espacial Fm3m, es de 0,2 a 0,7, tal como se determina en una imagen de sección transversal de la parte de superficie de partícula de la partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio, que se obtiene usando microscopía electrónica de transmisión,
 - y en el que las partículas individuales están en forma de partículas individuales formadas por una partícula primaria o en forma de una partícula secundaria formada por la aglomeración de varias partículas primarias.
- 25 2. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que la razón de fases Fd3M/Fm3m es de 0,3 a 0,6.
3. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el diámetro de partícula promedio D_{50} es de 2 a 7 μm .
- 30 4. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que la razón de mezclado de cationes de cationes de níquel en una capa de litio en la estructura del óxido de metal de transición compuesto de litio es del 1,5 % o menos.
- 35 5. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 4, en el que la razón de mezclado de cationes de cationes de níquel en una capa de litio en la estructura del óxido de metal de transición compuesto de litio es del 1,0 % o menos.
- 40 6. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que la razón molar Li/M de litio Li con respecto a M en el óxido de metal de transición compuesto de litio es de 1,1 a 1,2.
7. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el óxido de metal de transición compuesto de litio está representado por la siguiente fórmula química 1:
- 45 [Fórmula química 1]

$$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d\text{O}_{2+\delta}$$

en la fórmula química 1, Q es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, V, Ti, y Zr, y $1,0 \leq a \leq 1,2$, $0 < b \leq 0,4$, $0 < c \leq 0,3$, $0 \leq d \leq 0,1$, $0 < b+c+d \leq 0,4$, y $-0,1 \leq \delta \leq 1,0$.
- 50 8. Electrodo positivo para una batería secundaria, que comprende el material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1.
- 55 9. Batería secundaria de litio, que comprende el electrodo positivo según la reivindicación 8.

[FIG. 1]

