

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 268**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2019** **PCT/KR2019/011573**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2020** **WO20050694**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2019** **E 19856551 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024** **EP 3780189**

54 Título: **Cátodo para batería secundaria, método de fabricación del mismo y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

07.09.2018 KR 20180107294

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:

KIM, JU RI;
KIM, SEOK KOO;
KIM, SUN KYU;
KIM, YOUNG SIK;
SONG, JOOYONG;
KIM, HYUN WOO y
LIM, YOUNG JUN

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 985 268 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

Cátodo para batería secundaria, método de fabricación del mismo y batería secundaria de litio que incluye el mismo

5 **Campo técnico**

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

10 **Técnica anterior**

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

La batería secundaria de litio indica una batería en la que un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar iones de litio, y un electrolito que contiene iones de litio, que está incluido en un conjunto de electrodos que tiene un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

Como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de litio, se usa un óxido de litio y metal de transición, y como material activo de electrodo negativo, se usa un metal de litio, una aleación de litio, un metaloide tal como silicio (Si) y estaño (Sn), carbono cristalino o amorfo, o un material compuesto de carbono. Puede recubrirse un colector de electrodos con el material activo de grosor y longitud apropiados o puede aplicarse el propio material activo como recubrimiento en forma de película, y luego el producto resultante se enrolla o apila con un separador aislante para preparar un conjunto de electrodos. Después de eso, el conjunto de electrodos se coloca en una lata o recipiente similar y luego se prepara una batería secundaria inyectando una disolución de electrolito.

Se consume una porción de los iones de litio proporcionados a partir del electrodo positivo de la batería secundaria de litio para formar una capa de pasivación llamada interfase sólido-electrolito (SEI) al hacerse reaccionar con el electrolito en una superficie del electrodo negativo. Es decir, se produce un problema en el que se consumen los iones de litio y se reduce la capacidad reversible durante la formación de la SEI. Por tanto, es necesario compensar los iones de litio consumidos para formar la SEI del electrodo negativo para aprovechar al máximo el material activo de electrodo positivo. En consecuencia, se ha llevado a cabo una cantidad significativa de investigación sobre el desarrollo de un aditivo irreversible, que pueda compensar las limitaciones de capacidad debidas a la formación de la SEI, con el fin de desarrollar una batería secundaria de litio de alta capacidad. Sin embargo, la mayoría de los aditivos irreversibles convencionales tienen un efecto negativo en el rendimiento de la batería secundaria de litio debido a la aparición de carga y descarga reversibles en un intervalo de tensión de funcionamiento. Por tanto, todavía existe la necesidad de desarrollar un material de suministro de iones de litio como un aditivo irreversible que no contribuya a la carga/descarga reversible en el intervalo de tensión de funcionamiento.

El documento CN 107 068 964 A describe un electrodo negativo de litio modificado con superficie de litio-aluminio que se caracteriza porque se usa polvo de aleación de litio-aluminio como una capa de modificación de la superficie de un material del electrodo negativo de una batería de litio de estado sólido.

50 **Divulgación de la invención****Problema técnico**

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria que incluye un nuevo aditivo irreversible, que proporciona iones de litio en un procedimiento de carga inicial y no contribuye a la carga/descarga posterior, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria que incluye un material activo de electrodo positivo y una aleación a base de litio; en el que la aleación a base de litio es una aleación a base de Li-Al que contiene de un 30 % atómico a un 80 % atómico de litio y de un 20 % atómico a un 70 % atómico de aluminio; y en el que el material activo de electrodo positivo es un óxido de litio y metal de transición que incluye al menos un catión de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en cobalto (Co), níquel (Ni) y manganeso (Mn).

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en la que el electrodo positivo es el electrodo positivo para una batería secundaria según la presente invención.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación del electrodo positivo para una batería secundaria según la invención que incluye: formar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, y formar una capa de recubrimiento que incluye un aleación a base de litio sobre la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo; o formar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión para formar un electrodo positivo, que incluye un material activo de electrodo positivo y una aleación a base de litio, y laminar el colector de electrodo positivo; en el que la aleación a base de litio es una aleación a base de Li-Al y en el que el material activo de electrodo positivo es un óxido de litio y metal de transición que incluye al menos un catión de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en cobalto (Co), níquel (Ni) y manganeso (Mn).

Efectos ventajosos

Según la presente invención, las limitaciones de capacidad debidas a la formación de una SEI (interfase sólido-electrolito) pueden compensarse eficazmente y puede lograrse una batería secundaria de litio de alta capacidad proporcionando un electrodo positivo para una batería secundaria que incluye un nuevo aditivo irreversible que proporciona iones de litio en un procedimiento de carga inicial y no contribuye a la carga/descarga posterior.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática de una batería secundaria de litio que usa un aditivo de iones de litio según una realización de la presente invención;

la figura 2 ilustra esquemáticamente un método de preparación para formar una capa de recubrimiento de aleación a base de litio según una realización de la presente invención;

la figura 3 es un gráfico que ilustra las capacidades de las celdas de batería secundaria de litio que usan respectivamente electrodos positivos según el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1;

la figura 4 es un gráfico que ilustra las capacidades de las celdas de batería secundaria de litio que usan respectivamente electrodos positivos según el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1; y

la figura 5 es un gráfico que ilustra las capacidades de las celdas de batería secundaria de litio que usan respectivamente electrodos positivos según el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 1.

Modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención para permitir una comprensión más clara de la presente invención. En este caso, se entenderá que las palabras o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse con el significado definido en los diccionarios de uso común, y se entenderá además que debe interpretarse que las palabras o términos tienen un significado que es 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 palabras o términos para explicar mejor la invención.

<Electrodo positivo para batería secundaria>

Un electrodo positivo para una batería secundaria de la presente invención incluye un material activo de electrodo positivo y una aleación a base de litio.

Como material activo de electrodo positivo, se usa un óxido de litio y metal de transición que incluye al menos un catión de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en cobalto (Co), níquel (Ni) y manganeso (Mn). Por ejemplo, el material activo de electrodo positivo puede incluir un compuesto en capas tal como óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) u óxido de litio y níquel (LiNiO_2), óxidos de litio y manganeso tales como $\text{Li}_{1+n}\text{Mn}_{2-n}\text{O}_4$ (en la que n es de 0 a 0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 , óxido de litio y níquel de tipo sitio de Ni representado por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-m}\text{M}^a_m\text{O}_2$ (en la que $\text{M}^a = \text{Co}, \text{Mn}, \text{aluminio (Al)}, \text{cobre (Cu)}, \text{hierro (Fe)}, \text{magnesio (Mg)}, \text{boro (B)} \text{ o } \text{galio (Ga)}$), y $m = 0,01 \text{ a } 0,3$), óxido compuesto de litio y manganeso representado por la fórmula química de $\text{LiMn}_{2-z}\text{M}^b_z\text{O}_2$ (en la que $\text{M}^b = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{cromo (Cr)}, \text{zinc (Zn)} \text{ o } \text{tántalo (Ta)}$), y $z = 0,01 \text{ a } 0,1$) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M}^c\text{O}_8$ (en la que $\text{M}^c = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu} \text{ o } \text{Zn}$) y un óxido compuesto de litio y manganeso con estructura de espinela representado por $\text{LiNi}_i\text{Mn}_{2-r}\text{O}_4$ (en la que $r = 0,01 \text{ a } 1$). Además, puede incluirse como material activo de electrodo positivo un óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la siguiente fórmula 1.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, Q es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en aluminio (Al), circonio (Zr), titanio (Ti), magnesio (Mg), tántalo (Ta), niobio (Nb), molibdeno (Mo) y cromo (Cr), y $0,9 \leq a \leq 1,5$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,1$ y $-0,1 \leq \delta \leq 1,0$.

La aleación a base de litio es una aleación compuesta de un metal de litio y al menos aluminio, y se incluye como aditivo de iones de litio como aditivo irreversible.

La figura 1 es una vista esquemática de una batería secundaria de litio que usa un aditivo de iones de litio según una realización de la presente invención. Haciendo referencia a la figura 1, los iones de litio suministrados a partir del aditivo de iones de litio, que está incluido en un electrodo positivo, se consumen para formar una interfase sólido-electrolito (SEI) en una superficie de un electrodo negativo, y los iones de litio suministrados a partir de un material activo de electrodo positivo contribuyen a la carga y descarga.

En la presente invención, dado que la aleación a base de litio se añade como aditivo de iones de litio, los iones de litio consumidos para formar la SEI en la superficie del electrodo negativo pueden suministrarse adicionalmente para evitar el consumo de los iones de litio del material activo de electrodo positivo para la formación de la SEI y aumentar la capacidad reversible mediante el uso máximo del material activo de electrodo positivo.

Además, la aleación a base de litio de la presente invención puede aumentar la capacidad incluso añadiendo una pequeña cantidad de la misma debido a las características de alta capacidad del propio material. Además, dado que la aleación a base de litio de la presente invención proporciona iones de litio en un procedimiento de carga inicial y no contribuye posteriormente a la carga/descarga reversible en un intervalo de tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio, puede no afectar negativamente el rendimiento de la batería secundaria de litio.

En la presente invención, la aleación a base de litio es una aleación a base de Li-Al. Por ejemplo, la aleación a base de Li-Al puede ser Li_9Al_4 o Li_3Al_2 . El uso de la aleación a base de Li-Al es ventajoso porque puede lograrse una alta capacidad incluso añadiendo una pequeña cantidad de la misma, porque el litio (Li) puede mezclarse hasta una cantidad del 80 % atómico para tener características de alta capacidad y puede aumentarse la densidad de energía y pueden reducirse los costes, porque el aluminio (Al) es relativamente ligero y económico. La aleación a base de Li-Al contiene de un 30 % atómico a un 80 % atómico de litio (Li) y de un 20 % atómico a un 70 % atómico de aluminio (Al), preferiblemente de un 50 % atómico a un 70 % atómico de litio (Li) y de un 30 % atómico a un 50 % atómico de aluminio (Al), y más preferiblemente de un 50 % atómico a un 60 % atómico de litio (Li) y de un 40 % atómico a un 50 % atómico de aluminio (Al).

El material activo de electrodo positivo y la aleación a base de litio pueden incluirse en una razón en peso de 99:1 a 1:99. El material activo de electrodo positivo y la aleación a base de litio pueden incluirse preferiblemente en una razón en peso de 95:5 a 50:50 y, más preferiblemente, pueden incluirse en una razón en peso de 90:10 a 80:20. Dado que puede suministrarse adicionalmente una cantidad adecuada de iones de litio consumidos para formar la SEI a partir del aditivo de iones de litio al incluir la aleación a base de litio dentro del intervalo de razón en peso anterior, puede evitarse una disminución en el rendimiento de la batería mientras puede aumentarse la capacidad reversible.

El electrodo positivo para una batería secundaria según una realización de la presente invención puede incluir una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo; y una capa de recubrimiento que se forma sobre una superficie de la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo e incluye la aleación a base de litio. Es decir, como aditivo irreversible, pueden incluirse en diferentes capas el material activo de electrodo positivo del óxido de litio y metal de transición y la aleación a base de litio. Por tanto, en un caso en el que el material activo de electrodo positivo del óxido de litio y metal de transición se incluye en la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo y la capa de recubrimiento que incluye la aleación a base de litio se forma por separado sobre la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo, dado que puede evitarse la disminución de la capacidad provocada por la reacción de la aleación a base de litio con un disolvente y un aglutinante en un procedimiento de formación de electrodo positivo, puede ser más eficaz lograr una alta capacidad.

Además, el electrodo positivo para una batería secundaria según otra realización de la presente invención puede incluir una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo en la que se mezclan el material activo de electrodo positivo y la aleación a base de litio. Es decir, el material activo de electrodo positivo del óxido de litio y metal de transición y la aleación a base de litio, como aditivo irreversible, pueden incluirse juntos en la misma capa.

La capa de mezcla de materiales de electrodo positivo puede formarse sobre un colector de electrodo positivo, y la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo puede incluir además un agente conductor y un aglutinante además del material activo de electrodo positivo anterior.

El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y puede usarse, por ejemplo, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio,

carbón cocido o aluminio o acero inoxidable con la superficie tratada con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares. Además, el colector de electrodo positivo normalmente puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas en la superficie del colector de electrodo positivo para mejorar la adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido y similares.

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 98 % en peso, preferiblemente del 85 % en peso al 98 % en peso, y más preferiblemente del 90 % en peso al 95 % en peso basado en un peso total de la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo.

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

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

<Método de preparación del electrodo positivo para la batería secundaria>

Se describirá un método de preparación del electrodo positivo descrito anteriormente para una batería secundaria de litio de la presente invención.

El método de preparación del electrodo positivo para una batería secundaria de la presente invención incluye las etapas de: formar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, y formar una capa de recubrimiento que incluye una aleación a base de litio sobre la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo; o formar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión para formar un electrodo positivo, que incluye un material activo de electrodo positivo y una aleación a base de litio, y laminar el colector de electrodo positivo. Como se comentó anteriormente, la aleación a base de litio es una aleación a base de Li-Al y el material activo de electrodo positivo es un óxido de litio y metal de transición que incluye al menos un catión de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en cobalto (Co), níquel (Ni) y manganeso (Mn)

En la figura 2 se ilustra esquemáticamente un método de preparación para formar una capa de recubrimiento de aleación a base de litio según una realización de la presente invención.

Tal como se ilustra en la figura 2, en el método de preparación para formar la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo y formar la capa de recubrimiento que incluye la aleación a base de litio sobre la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo según la realización de la presente invención, la capa de recubrimiento puede formarse específicamente recubriendo la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo con polvo de aleación a base de litio sobre y laminar la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo recubierta con el polvo de aleación a base de litio. Tal como se describió anteriormente, puede usarse un procedimiento de preparación de electrodo positivo convencional para formar la capa de recubrimiento de aleación a base de litio sobre la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo.

En este caso, en la formación de la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo, puede prepararse en primer lugar una suspensión para formar un electrodo positivo, que incluye además un material activo de electrodo positivo, un agente conductor, un aglutinante y un disolvente. Los tipos y cantidades del material activo de electrodo positivo, del agente conductor y del aglutinante son los mismos que los descritos anteriormente en el electrodo positivo para una batería secundaria. El disolvente para formar la suspensión para formar un electrodo positivo puede ser un

disolvente comúnmente usado en la técnica y puede incluir dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona o agua, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Una cantidad del disolvente usado puede ser suficiente si el disolvente puede disolver o dispersar el material activo de electrodo positivo, el agente conductor y el aglutinante teniendo en cuenta el grosor del recubrimiento de la suspensión y el rendimiento de fabricación, y puede permitir tener una viscosidad que puede proporcionar una excelente uniformidad de grosor durante el recubrimiento posterior para la preparación del electrodo positivo. A continuación, se recubre un colector de electrodo positivo con la suspensión para formar un electrodo positivo y luego se seca y se lamina para preparar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo. En este caso, puede prepararse un electrodo positivo mediante laminado primario durante la formación de la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo y laminado secundario después de recubrir con polvo de aleación a base de litio, o se omite el procedimiento de laminado primario durante la formación de la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo, y puede prepararse un electrodo positivo recubriendo la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo con polvo de aleación a base de litio y luego laminándolos juntos.

Como otro método, puede prepararse la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo colando la suspensión para formar un electrodo positivo sobre un soporte separado y luego laminando una película separada del soporte sobre el colector de electrodo positivo.

En el método de preparación para formar la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo recubriendo el colector de electrodo positivo con la suspensión para formar un electrodo positivo, que incluye el material activo de electrodo positivo y la aleación a base de litio, y laminando el colector de electrodo positivo según otra realización de la presente invención, puede prepararse específicamente la suspensión para formar un electrodo positivo, que incluye el material activo de electrodo positivo y la aleación a base de litio e incluye además un agente conductor y un aglutinante. Los tipos y cantidades del material activo de electrodo positivo, del agente conductor y del aglutinante son los mismos que los descritos anteriormente. En este caso, la suspensión para formar un electrodo positivo, que incluye la aleación a base de litio, puede no incluir un disolvente orgánico. En el caso en el que se use un disolvente orgánico usado generalmente en la preparación de una suspensión para formar un electrodo positivo, puede ocurrir un problema en el que no se obtiene la capacidad inicial mediante la reacción de la aleación a base de litio con el disolvente orgánico. Por tanto, más preferiblemente, la suspensión para formar un electrodo positivo, que incluye la aleación a base de litio, puede no incluir el disolvente orgánico y puede someterse a un procedimiento de mezclado en seco. A continuación, se recubre un colector de electrodo positivo con la suspensión para formar un electrodo positivo y luego se seca y se lamina para preparar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo. Como otro método, puede prepararse la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo colando la suspensión para formar un electrodo positivo sobre un soporte separado y luego laminando una película separada del soporte sobre el colector del electrodo positivo.

Además, el tipo y la razón de cantidad de la aleación a base de litio son los mismos que los descritos anteriormente en el electrodo positivo para una batería secundaria.

<Batería secundaria de litio>

Según otra realización de la presente invención, se proporciona un dispositivo electroquímico que incluye el electrodo positivo. El dispositivo electroquímico puede ser específicamente una batería o un condensador y, por ejemplo, puede ser una batería secundaria de litio.

La batería secundaria de litio incluye específicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto frente al electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en la que el electrodo positivo es tal como se describió anteriormente. Además, la batería secundaria de litio puede incluir además selectivamente un recipiente de batería que alberga un conjunto de electrodos del 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 electrodo negativo y una capa de mezcla de materiales de electrodo negativo dispuesta sobre el colector de electrodo negativo.

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

La capa de mezcla de materiales de electrodo negativo incluye opcionalmente un aglutinante y un agente conductor además del material activo de electrodo negativo. La capa de mezcla de materiales de electrodo negativo puede prepararse recubriendo con una composición para formar un electrodo negativo en forma de una suspensión, que

incluye opcionalmente el aglutinante y el agente conductor así como el material activo de electrodo negativo, el colector del electrodo negativo y secando el colector del electrodo negativo recubierto, o puede prepararse colando la composición para formar un electrodo negativo sobre un soporte separado y luego laminando una película separada del soporte sobre el colector del electrodo negativo.

Como material activo de electrodo negativo puede usarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de forma reversible. Ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo pueden ser un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibras de carbono grafitizadas y carbono amorfo; un compuesto metálico que puede formar aleaciones con litio, tal como silicio (Si), aluminio (Al), estaño (Sn), plomo (Pb), zinc (Zn), bismuto (Bi), indio (In), magnesio (Mg), galio (Ga), cadmio (Cd), una aleación de Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; un óxido de metal que puede estar dopado y sin dopar con litio, tal como SiO_α ($0 < \alpha < 2$), SnO_2 , óxido de vanadio y óxido de litio y vanadio; o un material compuesto que incluye el compuesto metálico y el material carbonoso, tal como un material compuesto de Si-C o un material compuesto de Sn-C, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, puede usarse una película delgada de metal de litio metálico como material activo de electrodo negativo. Además, pueden usarse como material de carbono tanto carbono poco cristalino como carbono altamente cristalino. Ejemplos típicos de carbono poco cristalino pueden ser carbono blando y carbono duro, y ejemplos típicos de carbono altamente cristalino pueden ser grafito natural o grafito artificial irregular, plano, escamoso, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibras de carbono a base de brea mesofásica, micropérlas de mesocarbono, breas mesofásicas y carbono sinterizado a alta temperatura tal como coques derivados de brea de petróleo o de alquitrán de hulla.

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

En la batería secundaria de litio, el separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo, y proporciona una ruta de movimiento para los iones de litio, en la que cualquier separador puede usarse como separador sin limitación particular siempre que se use normalmente en una batería secundaria de litio, 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 la misma. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno). Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material 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.

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

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

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

La sal de litio puede usarse sin limitación particular siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar iones de litio usados en la batería secundaria de litio. Específicamente, como sal de litio, puede usarse LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. La sal de litio puede usarse en un intervalo de concentración de 0,1 M a 2,0 M. En un caso en el que la

concentración de la sal de litio esté incluida dentro del intervalo anterior, dado que el electrolito puede tener una conductividad y viscosidad apropiadas, puede obtenerse un rendimiento excelente del electrolito y los iones de litio pueden moverse efectivamente.

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

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

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

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

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle ejemplos de la presente invención de tal manera que puedan llevarse a cabo fácilmente por una persona con conocimientos habituales en la técnica a la que pertenece la presente invención.

Ejemplo 1

Se mezclaron LiCoO_2 , negro de humo y un aglutinante de PVDF en un disolvente de N-metilpirrolidona en una razón en peso de 95:2,5:2,5 para preparar una suspensión para formar un electrodo positivo, y se recubrió una superficie de un colector de corriente de aluminio con la suspensión, se secó a 130 °C y luego se laminó para preparar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo.

La capa de mezcla de materiales de electrodo positivo se recubrió con polvo de aleación de Li-Al (Li al 50 % atómico, Al al 50 % atómico) de manera que la razón en peso del material activo de electrodo positivo con respecto a la aleación de Li-Al fue de 95:5 y luego se laminó para preparar un electrodo positivo sobre el que se formó una capa de recubrimiento.

Ejemplo 2

Se preparó un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la razón en peso del material activo de electrodo positivo con respecto a la aleación de Li-Al fue de 90:10.

Ejemplo 3

Se introdujeron en un reactor LiCoO_2 , negro de humo y un aglutinante de PTFE, y se añadió polvo de aleación de Li-Al (Li al 50 % atómico, Al al 50 % atómico) al reactor de manera que la razón en peso del material activo de electrodo positivo con respecto a la aleación de Li-Al fue de 98:2, y se mezcló en seco sin disolvente para preparar una suspensión para formar un electrodo positivo. Se recubrió una superficie de un colector de corriente de aluminio con la suspensión y se laminó para formar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron LiCoO_2 , negro de humo y un aglutinante de PVDF en un disolvente de N-metilpirrolidona en una razón en peso de 95:2,5:2,5 para preparar una suspensión para formar un electrodo positivo, y se recubrió una superficie de un colector de corriente de aluminio con la suspensión, se secó a 130 °C y luego se laminó para preparar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo.

[Ejemplo experimental: evaluación de la capacidad de la batería]

Se usó cada uno de los electrodos positivos preparados en los ejemplos 1 a 3 y en el ejemplo comparativo 1.

Además, se usó metal de litio como electrodo negativo.

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

10 Se cargó cada semicelda de tipo botón de batería secundaria de litio preparada tal como se describió anteriormente a 0,1 C hasta una tensión de 4,2 V en un modo de corriente constante/tensión constante (CCCV) a 25 °C, y se descargó a una corriente constante de 0,1 C hasta una tensión de 2,5 V para realizar una prueba inicial de carga y descarga. Los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 y las figuras 3 a 5 a continuación.

15 [Tabla 1]

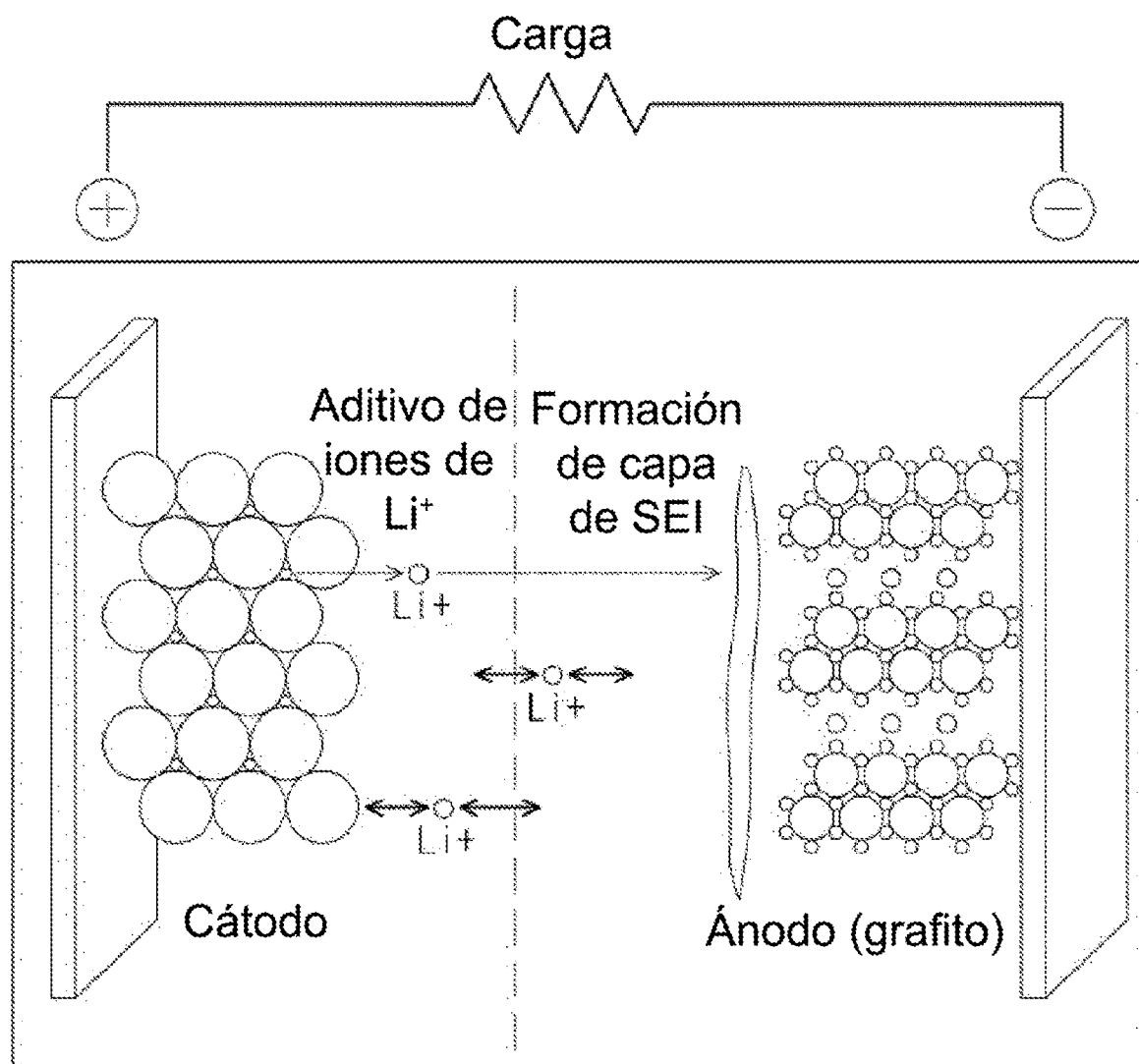
	Capacidad de carga inicial (mAh/g)	Capacidad de descarga inicial (mAh/g)	Eficiencia inicial (%)
Ejemplo 1	190	140	73,7
Ejemplo 2	230	135	58,7
Ejemplo 3	155	140	90,3
Ejemplo comparativo 1	148	140	94,6

20 Con referencia a la tabla 1 y las figuras 3 a 5, con respecto a los ejemplos 1 a 3 en los que se usó como aleación a base de litio la aleación a base de Li-Al, como aditivo irreversible, puede confirmarse que las capacidades de carga iniciales aumentaron significativamente y las eficiencias iniciales disminuyeron en comparación con los del ejemplo comparativo 1 en el que no se añadió la aleación a base de litio. A partir de esto, puede entenderse que, con respecto a los ejemplos 1 a 3, la aleación a base de litio actuó efectivamente como aditivo irreversible.

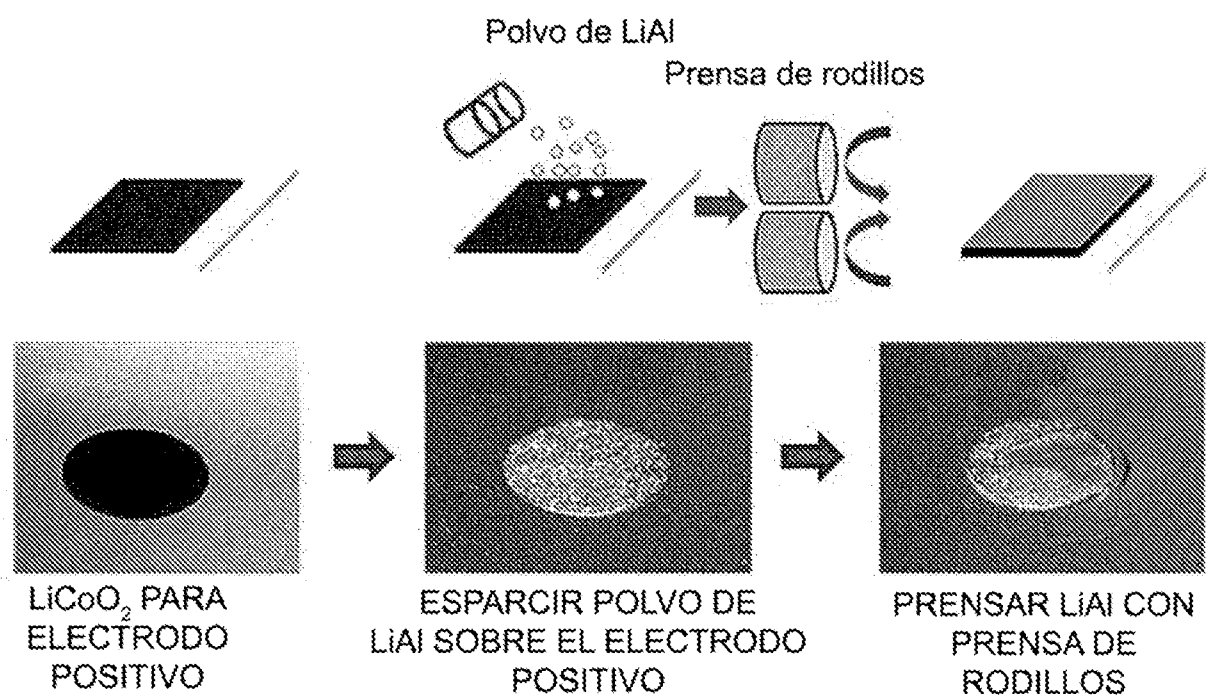
REIVINDICACIONES

1. Electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el electrodo positivo un material activo de electrodo positivo y una aleación a base de litio;
 en el que la aleación a base de litio es una aleación a base de Li-Al que contiene de un 30 % atómico a un 80 % atómico de litio y de un 20 % atómico a un 70 % atómico de aluminio; y
 en el que el material activo de electrodo positivo es un óxido de litio y metal de transición que incluye al menos un catión de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en cobalto (Co), níquel (Ni) y manganeso (Mn).
2. Electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, que comprende una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo; y
 una capa de recubrimiento que se forma sobre una superficie de la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo e incluye la aleación a base de litio.
3. Electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, que comprende una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo en la que se mezclan el material activo de electrodo positivo y la aleación a base de litio.
4. Electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo positivo y la aleación a base de litio están incluidos en una razón en peso de 99:1 a 1:99.
5. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo,
 en la que el electrodo positivo es el electrodo positivo para una batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Método de preparación del electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, comprendiendo el método:
 formar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, y formar una capa de recubrimiento que incluye una aleación a base de litio sobre la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo; o
 formar una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión para formar un electrodo positivo, que incluye un material activo de electrodo positivo y una aleación a base de litio, y laminar el colector de electrodo positivo;
 en el que la aleación a base de litio es una aleación a base de Li-Al que contiene del 30 % atómico al 80 % atómico de litio y del 20 % atómico al 70 % atómico de aluminio, y en el que el material activo de electrodo positivo es un óxido de litio y metal de transición que incluye al menos un catión de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en cobalto (Co), níquel (Ni) y manganeso (Mn).
7. Método según la reivindicación 6, en el que, en la formación de la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo y la formación de la capa de recubrimiento que incluye la aleación a base de litio sobre la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo,
 la capa de recubrimiento se forma recubriendo la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo con polvo de aleación a base de litio y laminar la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo recubierta con el polvo de aleación a base de litio.
8. Método según la reivindicación 6, en el que, en la formación de la capa de mezcla de materiales de electrodo positivo recubriendo el colector de electrodo positivo con la suspensión para formar un electrodo positivo, que incluye el material activo de electrodo positivo y la aleación a base de litio, y laminar el colector de electrodo positivo,
 la suspensión para formar un electrodo positivo no comprende un disolvente orgánico.
9. Método según la reivindicación 6, en el que el material activo de electrodo positivo y la aleación a base de litio se incluyen en una razón en peso de 99:1 a 1:99.

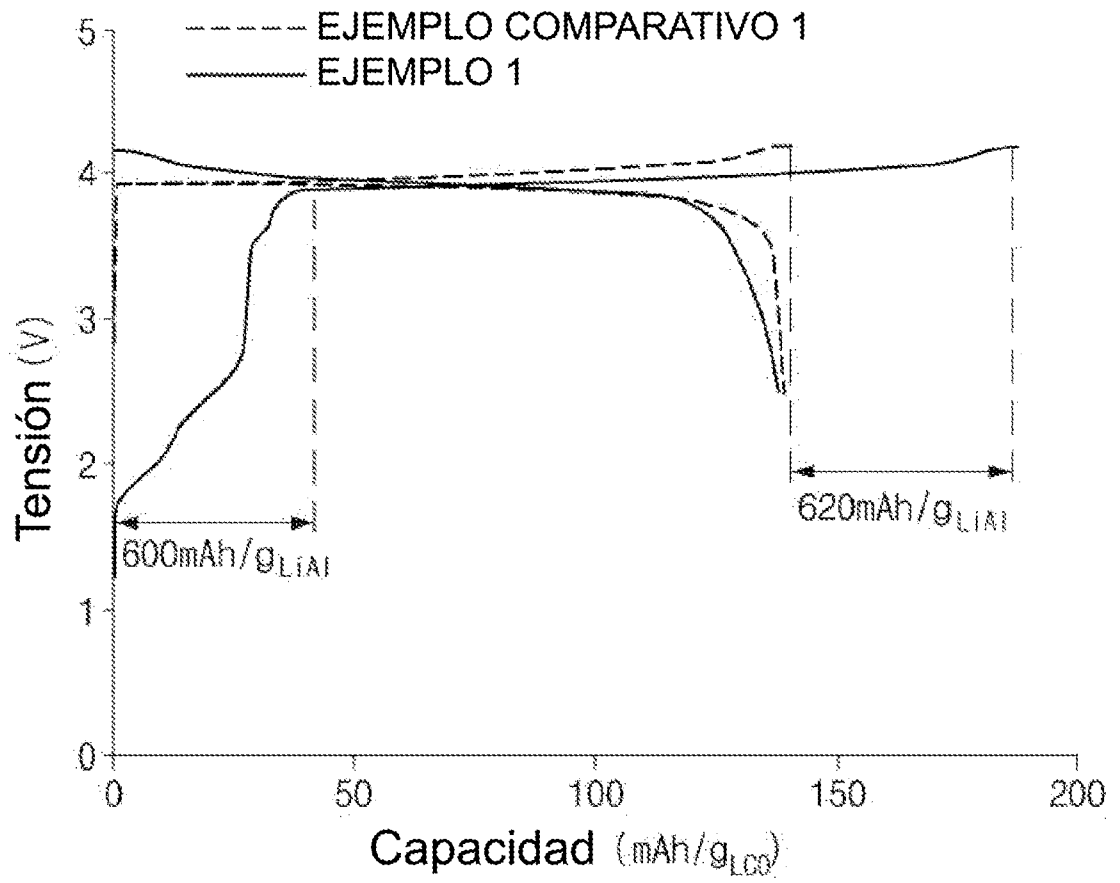
[FIG. 1]



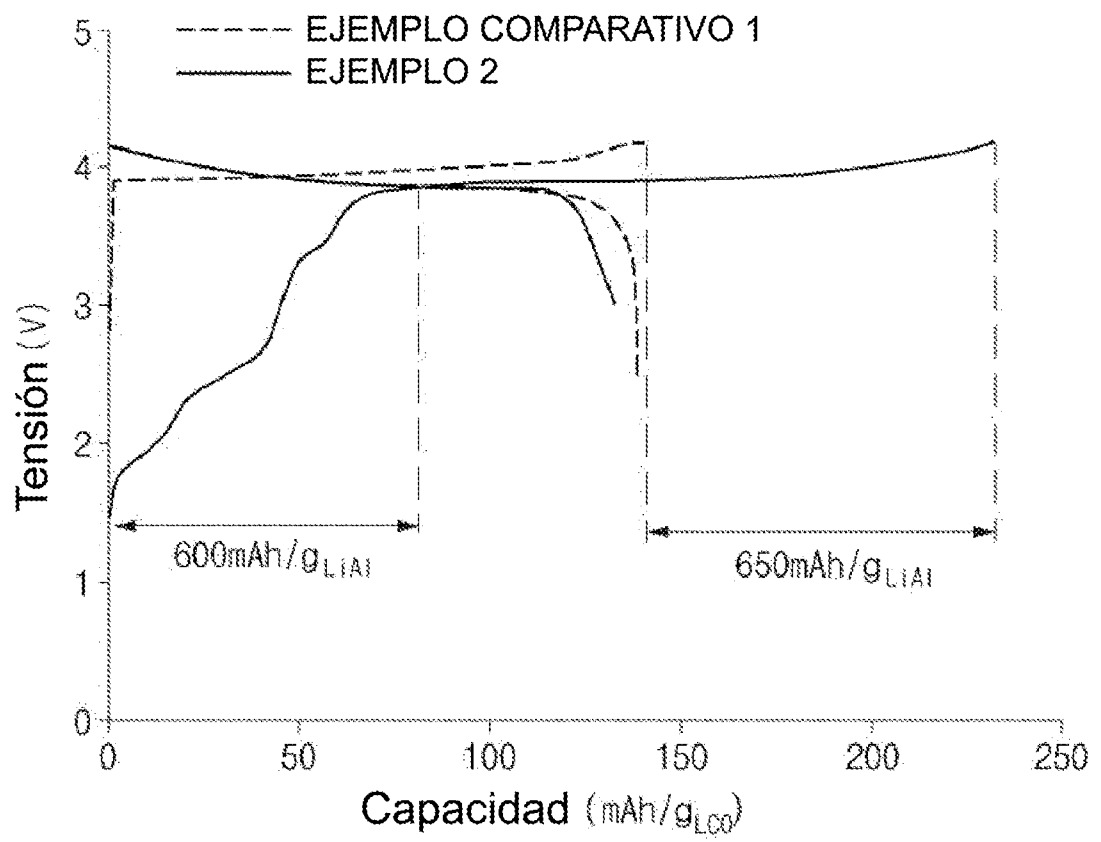
[FIG. 2]



[FIG. 3]



[FIG. 4]



[FIG. 5]

