

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 834**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2019 PCT/KR2019/006146**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2019 WO19225969**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2019 E 19807490 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024 EP 3764438**

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

30 Prioridad:

23.05.2018 KR 20180058423

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIM, DONG HWI;
LEE, DONG HUN;
JUNG, WANG MO;
PARK, SUNG BIN y
HAN, GI BEOM**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 983 834 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 de electrodo positivo para batería secundaria de litio y electrodo positivo para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye el mismo

[Campo técnico]

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

[Antecedentes de la técnica]

Recientemente, con la rápida dispersión de dispositivos electrónicos que usan baterías, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos, la demanda de baterías secundarias que tienen un tamaño pequeño y un peso ligero, y una capacidad relativamente alta, ha estado aumentando rápidamente. En particular, dado que una batería secundaria de litio tiene un tamaño pequeño y un peso ligero, y una alta densidad de energía, está atrayendo atención como fuente de potencia de accionamiento para dispositivos portátiles. Como resultado, se han realizado activamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de una batería secundaria de litio.

Una batería secundaria de litio incluye una disolución de electrolito orgánico o una disolución de electrolito polimérico rellena entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, que consiste en un material activo que permite la intercalación y desintercalación de un ion de litio, y produce energía eléctrica mediante oxidación y reducción cuando se intercala/desintercala un ion de litio en/a partir del electrodo positivo y el electrodo negativo.

Un material activo de electrodo positivo o material de electrodo positivo de la batería secundaria de litio usa generalmente un óxido de litio-cobalto (LiCoO_2), y además de esto, también se considera el uso de LiMnO_2 con una estructura cristalina en capas o LiMn_2O_4 con una estructura cristalina de tipo espinela, o un óxido de litio-níquel (LiNiO_2).

Recientemente, para obtener una alta capacidad y alta salida con una alta tensión, se ha divulgado una tecnología que usa un óxido de litio-metal de transición que contiene un exceso de litio en el que un contenido en litio es superior a un contenido en metal de transición como material activo de electrodo positivo. Sin embargo, dado que un óxido de litio-metal de transición que contiene un exceso de litio tiene una alta capacidad irreversible, y, además de litio, se libera oxígeno al exterior de la estructura de material activo en la activación a alta tensión para usar un exceso de litio, existe un problema de que la estructura de material activo se derrumba y se produce un fenómeno de caída de tensión, fomentando de ese modo la degeneración de una celda de batería.

Por tanto, existe una alta demanda de un material activo de electrodo positivo que pueda mostrar características mejoradas de salida y capacidad y una estabilidad estructural mejorada.

El documento EP 2 169 745 A1 describe un material de cátodo que incluye una mezcla de un material activo de cátodo que tiene un tamaño de partícula primaria grande y representado por la fórmula de composición: $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{O}_2$, donde $0,2 \leq x1 \leq 1,2$, $0,6 \leq a1$, $0,05 \leq b1 \leq 0,3$, $0,05 \leq c1 \leq 0,3$, y otro material activo de cátodo que tiene un tamaño de partícula primaria pequeño y representado por la fórmula de composición: $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{O}_2$, donde $0,2 \leq x2 \leq 1,2$, $a2 \leq 0,5$, $0,05 \leq b2 \leq 0,5$, $0,05 \leq c2 \leq 0,5$.

El documento US 2015/090924 A1 describe un material activo de cátodo para baterías secundarias de litio que incluye una mezcla de un óxido de metal de transición representado por $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(a+b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{2-s}\text{A}_s$ y un óxido de metal de transición compuesto de litio representado por $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-(x+y+z)}\text{M}'_z\text{O}_{2-t}\text{A}'_t$ donde $0,1 \leq a \leq 0,2$, $0,1 \leq b \leq 0,4$, $0,3 \leq c \leq 0,7$, $0 \leq d \leq 0,1$, $0,5 \leq x \leq 0,8$, $0,1 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,1$, $0 \leq s \leq 0,2$ y $0 \leq t \leq 0,2$; M y M' son, cada uno independientemente, al menos un metal divalente o trivalente; y A y A' son, cada uno independientemente, al menos un anión monovalente o divalente.

[Documento de la técnica anterior]

[Bibliografía de patentes]

Patente coreana n.º 10-1510940.

[Divulgación]

[Problema técnico]

La presente invención se refiere a proporcionar un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que tiene características potenciadas de salida y de ciclo y estabilidad térmica mejorada usando partículas grandes y

partículas pequeñas específicas.

La presente invención también se refiere a proporcionar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio, que incluyen el material de electrodo positivo anteriormente descrito para una batería secundaria de litio.

[Solución técnica]

La presente invención proporciona un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que incluye un primer material activo de electrodo positivo y un segundo material activo de electrodo positivo, en el que el primer material activo de electrodo positivo y el segundo material activo de electrodo positivo son óxidos de metal de transición compuestos de litio que contienen metales de transición tales como níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn), el primer material activo de electrodo positivo tiene un tamaño de partícula promedio (D_{50}) más grande que el segundo material activo de electrodo positivo, una razón $(\text{Li}/\text{Me})_1$ del número de moles de litio con respecto al número de moles total de metales de transición del primer material activo de electrodo positivo es de más de 1 a 1,5 o menos, una razón $(\text{Li}/\text{Me})_2$ del número de moles de litio (Li) con respecto al número de moles total de metales de transición del segundo material activo de electrodo positivo es de 0,9 a 1, y el segundo material activo de electrodo positivo tiene un tamaño de cristalito de 180 nm o más, en el que el tamaño de cristalito se determina usando el ensanchamiento de pico de datos de XRD de los segundos materiales activos de electrodo positivo, y se calcula cuantitativamente mediante la ecuación de Scherrer, y en el que el tamaño de partícula promedio (D_{50}) corresponde a una acumulación volumétrica del 50 % en una curva de distribución de tamaño de partícula tal como se mide mediante difracción de láser usando ondas de ultrasonidos de 28 kHz aplicadas a una salida de 60 W en una dispersión del material activo de electrodo positivo.

La presente invención también proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que incluye el material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio.

La presente invención también proporciona una batería secundaria de litio, que incluye el electrodo positivo para una batería secundaria de litio.

[Efectos ventajosos]

Un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio de la presente invención incluye partículas grandes en las que una razón $(\text{Li}/\text{Me})_1$ del número de moles de litio con respecto al número de moles total de metales de transición es de más de 1 a 1,5 o menos, y partículas pequeñas en las que una razón $(\text{Li}/\text{Me})_2$ del número de moles de litio (Li) con respecto al número de moles total de metales de transición es de 0,9 a 1, y un tamaño de cristalito es de 180 nm o más. Por tanto, pueden obtenerse una alta capacidad y alta salida, y puede potenciarse la estabilidad térmica tal como una característica de vida útil a alta temperatura mejorada y una cantidad de desprendimiento de gases reducida durante el almacenamiento a alta temperatura.

[Descripción de los dibujos]

La figura 1 es un gráfico de densidades de laminación de materiales de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según ejemplos y ejemplos comparativos.

La figura 2 es un gráfico de estabilidad térmica de baterías secundarias de litio según ejemplos y ejemplos comparativos, que se evalúan mediante calorimetría diferencial de barrido.

La figura 3 es un gráfico de cantidades de desprendimiento de gases de baterías secundarias de litio según ejemplos y ejemplos comparativos, medidas usando un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (CG-EM).

[Modos de la invención]

No debe interpretarse que los términos y palabras usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones estén limitados a significados generales o de diccionario, y deben interpretarse con el significado y concepto de acuerdo con la idea técnica de la presente invención basándose en el principio de que los inventores han definido de manera apropiada los conceptos de términos con el fin de explicar la invención de la mejor manera.

Los términos usados en la memoria descriptiva se usan únicamente para explicar ejemplos específicos, no para limitar la presente invención. Las expresiones en singular incluyen referentes en plural a menos que se indique claramente lo contrario en el contexto.

Los términos "incluir" y "tener" usados en el presente documento designan la presencia de características, números, etapas, componentes o una combinación de los mismos, y debe entenderse que no se excluye por adelantado la posibilidad de la presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, componentes o una combinación de los mismos.

El “%” usado en el presente documento significa un porcentaje en peso (% en peso) a menos que se indique explícitamente lo contrario.

5 A continuación en el presente documento, se describirá en detalle la presente invención.

Material de electrodo positivo para batería secundaria de litio

10 Un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye un primer material activo de electrodo positivo y un segundo material activo de electrodo positivo, en el que el primer material activo de electrodo positivo y el segundo material activo de electrodo positivo son óxidos de metal de transición compuestos de litio que contienen un metal de transición tal como níquel (Ni), cobalto (Co) o manganeso (Mn), el primer material activo de electrodo positivo tiene un tamaño de partícula promedio (D_{50}) más grande que el segundo material activo de electrodo positivo, una razón $(Li/Me)_1$ del número de moles de litio con respecto al número de moles total de metales de transición del primer material activo de electrodo positivo es de más de 1 a 1,5 o menos, una razón $(Li/Me)_2$ del número de moles de litio (Li) con respecto al número de moles total de metales de transición del segundo material activo de electrodo positivo es de 0,9 a 1, y el segundo material activo de electrodo positivo tiene un tamaño de cristalito de 180 nm o más.

20 El material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio de la presente invención incluye partículas grandes en las que una razón $(Li/Me)_1$ del número de moles de litio con respecto al número de moles total de metales de transición es de más de 1 a 1,5 o menos, y partículas pequeñas en las que una razón $(Li/Me)_2$ del número de moles de litio (Li) con respecto al número de moles total de metales de transición es de 0,9 a 1, y un tamaño de cristalito es de 180 nm o más. Por tanto, puede lograrse una alta capacidad y alta salida usando la partícula grande que contiene un exceso de litio. Además, dado que la partícula pequeña que tiene el tamaño de cristalito anteriormente descrito se mezcla con la partícula grande, puede potenciarse toda la estabilidad estructural del material activo de electrodo positivo, pueden prevenirse eficazmente reacciones secundarias de electrolito de la partícula grande, y puede lograrse la alta capacidad y alta salida anteriormente descritas y pueden potenciarse las características de ciclo evitando la destrucción de una estructura de material activo. Además, el material activo de electrodo positivo puede potenciarse en cuanto a la estabilidad térmica tal como una característica de vida útil a alta temperatura y una cantidad de desprendimiento de gases reducida durante el almacenamiento a alta temperatura mediante la partícula pequeña que tiene el intervalo de tamaño de cristalito anteriormente descrito.

35 El material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye un primer material activo de electrodo positivo y un segundo material activo de electrodo positivo, y, específicamente, incluye un primer material activo de electrodo positivo como partícula grande y un segundo material activo de electrodo positivo como partícula pequeña. El tamaño de partícula promedio (D_{50}) del primer material activo de electrodo positivo es más grande que el del segundo material activo de electrodo positivo.

40 Para potenciar la capacidad por volumen del electrodo positivo para una batería secundaria, es necesario aumentar la densidad de una capa de material activo de electrodo positivo, y, como método de aumentar la densidad de la capa de material activo de electrodo positivo, se usa un método de reducir poros entre las partículas de material activo de electrodo positivo y aumentar una densidad de laminación (o densidad de electrodo). En el caso de un material de electrodo positivo bimodal en el que se mezclan partículas grandes y partículas pequeñas de materiales activos de electrodo positivo tal como se describe en la presente invención, un espacio vacío entre las partículas grandes del material activo de electrodo positivo puede llenarse con las partículas pequeñas del material activo de electrodo positivo y, por tanto, es posible un empaquetamiento más denso, y puede aumentarse la densidad de energía del electrodo positivo.

50 En la presente invención, el tamaño de partícula promedio (D_{50}) se define como un tamaño de partícula correspondiente a una acumulación volumétrica del 50 % en una curva de distribución de tamaño de partícula. El tamaño de partícula promedio (D_{50}) se mide usando un método de difracción por láser. El tamaño de partícula promedio (D_{50}) correspondiente a una acumulación volumétrica del 50 % en un dispositivo de medición se calcula después de dispersar partículas de materiales activos de electrodo positivo en un medio de dispersión, y se introduce el producto dispersado en un dispositivo de medición de tamaño de partícula mediante difracción por láser comercialmente disponible (por ejemplo, Microtrac MT 3000) y se aplican ondas de ultrasonidos de 28 kHz a una salida de 60 W.

60 Más específicamente, una razón de los tamaños de partícula promedio (D_{50}) del primer material activo de electrodo positivo y el segundo material activo de electrodo positivo puede ser de 1,5:1 a 4:1, y, más preferiblemente, la razón de los tamaños de partícula promedio (D_{50}) del primer material activo de electrodo positivo y el segundo material activo de electrodo positivo es de 2:1 a 3,5:1.

65 Cuando se satisface el intervalo anterior de la razón de los tamaños de partícula promedio (D_{50}) del primer material activo de electrodo positivo y el segundo material activo de electrodo positivo, pueden reducirse más eficazmente los poros entre las partículas de los materiales activos de electrodo positivo, puede aumentarse una densidad de

empaquetamiento, puede potenciarse la densidad del electrodo positivo y puede potenciarse eficazmente la capacidad por volumen del electrodo positivo.

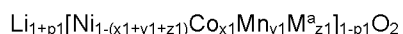
El primer material activo de electrodo positivo es un óxido de metal de transición compuesto de litio que contiene níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn).

El primer material activo de electrodo positivo puede ser un óxido de metal de transición compuesto de litio que contiene un exceso de litio y, por tanto, pueden mejorarse las características de capacidad y de salida de una batería.

El primer material activo de electrodo positivo puede tener la razón $(\text{Li}/\text{Me})_1$ del número de moles de litio (Li) con respecto al número de moles total de metales de transición de más de 1 a 1,5 o menos, y específicamente de 1,01 a 1,3. Cuando la razón $(\text{Li}/\text{Me})_1$ es de 1 o menos, existe una preocupación sobre una reducción de la capacidad, y cuando la razón es de más de 1,5, las partículas se sinterizan en un procedimiento de sinterización y, por tanto, la preparación del material activo de electrodo positivo puede ser difícil, y existen preocupaciones sobre la desintercalación de oxígeno a partir de la estructura de material activo y la intensificación de las reacciones secundarias con un electrolito en la carga/descarga.

Específicamente, el primer material activo de electrodo positivo puede estar representado por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M^a es al menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Al, Cr y Mo, y $0 < p1 \leq 0,2$, $0 < x1 \leq 0,5$, $0 < y1 \leq 0,5$, $0 \leq z1 \leq 0,1$ y $0 < x1 + y1 + z1 \leq 0,7$.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio de la fórmula 1, Li puede estar incluido en un contenido correspondiente a $1 + p1$, donde $0 < p1 \leq 0,2$. En el intervalo anteriormente descrito, la mejora de las características de salida y de capacidad de la batería puede mostrarse a un nivel significativo.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio de la fórmula 1, Ni puede estar incluido en un contenido correspondiente a $1 - (x1 + y1 + z1)$, por ejemplo, $0,3 \leq 1 - (x1 + y1 + z1) < 1$.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio de la fórmula 1, Co puede estar incluido en un contenido correspondiente a $x1$, donde $0 < x1 \leq 0,5$. Cuando el contenido de Co en el óxido de metal de transición compuesto de litio de la fórmula 1 es de más de 0,5, existe una preocupación sobre aumento de costes.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio de la fórmula 1, M^n puede potenciar la estabilidad del material activo y, por tanto, puede mejorarse la estabilidad de la batería. Teniendo en cuenta el efecto de mejora de la vida útil, M^n puede estar incluido en un contenido correspondiente a $y1$, donde $0 < y1 \leq 0,5$. Cuando el contenido $y1$ en el óxido de metal de transición compuesto de litio de la fórmula 1 es de más de 0,5, existen preocupaciones sobre la degradación de las características de salida y de capacidad de la batería.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio de la fórmula 1, M^a puede ser un elemento de dopaje incluido en la estructura cristalina del óxido de metal de transición compuesto de litio, y M^a puede estar incluido en un contenido correspondiente a $z1$, donde $0 \leq z1 \leq 0,1$.

El tamaño de partícula promedio (D_{50}) del primer material activo de electrodo positivo puede ser de 7 a 20 μm , más preferiblemente de 8 a 17 μm e incluso más preferiblemente de 10 a 15 μm , y, dentro del intervalo anteriormente descrito, puede potenciarse adicionalmente la característica de capacidad de la batería.

El segundo material activo de electrodo positivo es un óxido de metal de transición compuesto de litio que incluye metales de transición tales como níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn), como el primer material activo de electrodo positivo.

El segundo material activo de electrodo positivo puede ser un óxido de metal de transición compuesto de litio que no contiene un exceso de litio, puede potenciarse la estabilidad térmica del material activo dado que el tamaño de cristalito es de 180 nm o más debido a exceso de sinterización, y puede prevenirse eficazmente la destrucción de la estructura de material activo. Por consiguiente, pueden garantizarse características de ciclo sin degradación de la potenciación de la característica de capacidad de la batería.

El segundo material activo de electrodo positivo puede tener la razón $(\text{Li}/\text{Me})_2$ del número de moles de litio (Li) con respecto al número de moles total del metal de transición de 0,9 a 1 y específicamente de 0,95 a 1. Cuando la razón $(\text{Li}/\text{Me})_2$ es de menos de 0,9, existe una preocupación sobre una reducción de la capacidad de batería, y cuando la

razón es de más de 1, puede intensificarse el desprendimiento de gases provocado por reacciones secundarias de electrolito del primer material activo de electrodo positivo y/o el segundo material activo de electrodo positivo, puede degradarse la estabilidad térmica del material activo, y se desintercala oxígeno a partir de la estructura de material activo en la carga/descarga, y puede intensificarse la reacción secundaria con un electrolito. Por estos motivos, puede deteriorarse una celda de batería.

Específicamente, el segundo material activo de electrodo positivo puede estar representado por la fórmula 2 a continuación.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, M^b es al menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Al, Cr y Mo, y $-0,05 \leq p2 \leq 0$, $0 < x2 \leq 0,5$, $0 < y2 < 0,5$, $0 \leq z2 \leq 0,1$ y $0 < x2 + y2 + z2 \leq 0,7$.

En el óxido de metal de transición compuesto de litio de la fórmula 2, Li puede estar incluido en un contenido correspondiente a $1+p2$, donde $-0,05 \leq p2 \leq 0$. Dentro del intervalo anteriormente descrito, pueden garantizarse las características de ciclo y la estabilidad térmica de la batería.

Cada uno de $x2$, $y2$, $z2$ y M^b puede referirse al mismo componente y/o contenido que cada uno de $x1$, $y1$, $z1$ y M^a descritos con referencia a la fórmula 1.

El tamaño de cristalito del segundo material activo de electrodo positivo puede ser de 180 nm o más, específicamente de 180 a 450 nm, más específicamente de 200 a 430 nm e incluso más específicamente de 230 a 400 nm. Cuando el tamaño de cristalito del segundo material activo de electrodo positivo se controla dentro del intervalo anteriormente descrito, puede prevenirse significativamente el deterioro de las características de ciclo y la destrucción de la estructura de material activo debido a un exceso de litio contenido en el primer material activo de electrodo positivo. Cuando el tamaño de cristalito del segundo material activo de electrodo positivo es de menos de 180 nm, puede degradarse la estabilidad térmica del primer material activo de electrodo positivo y/o el segundo material activo de electrodo positivo y, por tanto, pueden deteriorarse las características de ciclo de la batería. Puede aumentarse la cantidad de desprendimiento de gases debido a intensificación de la reacción secundaria de electrolito del material activo y puede producirse agrietamiento del material activo de electrodo positivo debido a durabilidad reducida.

En la presente invención, la "partícula" se refiere a una partícula de tamaño micrométrico y, cuando se agrandan estas partículas, pueden clasificarse como "granos" en forma de cristal de decenas de nanounidades. Cuando las partículas se agrandan más, puede confirmarse una región definida por la estructura de red cristalina de átomos en una determinada dirección, y se denomina "cristalito." El tamaño de la partícula detectado mediante XRD se define como tamaño de cristalito. El tamaño de cristalito se determina usando el ensanchamiento de pico de datos de XRD y se calcula cuantitativamente mediante la ecuación de Scherrer.

El segundo material activo de electrodo positivo que tiene el intervalo anterior de tamaño de cristalito puede obtenerse mediante exceso de sinterización a una temperatura que es de aproximadamente 50 a 100 °C superior a la temperatura de sinterización general de un material activo de electrodo positivo, tal como de aproximadamente 800 a 1.000 °C.

El tamaño de partícula promedio (D_{50}) del segundo material activo de electrodo positivo puede ser de 8 μm o menos, preferiblemente de 1 a 7 μm y más preferiblemente de 2 a 6 μm . Cuando el segundo material activo de electrodo positivo está contenido en el intervalo anteriormente descrito, se potencia la propiedad de laminación del material activo, y dado que el segundo material activo de electrodo positivo se combina eficazmente con el primer material activo de electrodo positivo, puede potenciarse la estabilidad térmica del material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio.

El segundo material activo de electrodo positivo puede ser una partícula secundaria formada mediante aglomeración de partículas primarias. En este caso, el segundo material activo de electrodo positivo, que es una partícula relativamente pequeña, puede sinterizarse en exceso, de tal manera que el tamaño de partícula promedio (D_{50}) de la partícula primaria puede ser de 0,3 μm o más. Cuando el tamaño de partícula promedio (D_{50}) de la partícula primaria del segundo material activo de electrodo positivo se controla dentro del intervalo anteriormente descrito, puede prevenirse eficazmente una característica de vida útil a alta temperatura y el aumento de la cantidad de desprendimiento de gases durante el almacenamiento a alta temperatura, puede prevenirse el agrietamiento del material activo de electrodo positivo provocado por laminación. Más específicamente, el tamaño de partícula promedio (D_{50}) de la partícula primaria del segundo material activo de electrodo positivo puede ser de 0,3 a 8 μm e incluso más específicamente el tamaño de partícula promedio (D_{50}) de la partícula primaria del segundo material activo de electrodo positivo puede ser de 0,5 a 4 μm . Debido a la reducción del área de superficie específica del

segundo material activo de electrodo positivo, que es una partícula relativamente pequeña, puede mostrarse el efecto de reducir la reacción secundaria con el electrolito y, por tanto, pueden mostrarse los efectos de potenciar la estabilidad térmica y reducir el desprendimiento de gases.

El primer material activo de electrodo positivo y el segundo material activo de electrodo positivo pueden mezclarse a una razón en peso de 60:40 a 85:15 y específicamente de 65:35 a 75:25. Cuando los materiales activos se incluyen en los intervalos anteriormente descritos, puede potenciarse la estabilidad térmica del material activo, puede prevenirse la destrucción de la estructura del material activo de electrodo positivo y el deterioro de las características de ciclo y pueden potenciarse adicionalmente las características de salida y de capacidad de la batería.

Electrodo positivo para batería secundaria de litio

La presente invención también proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que incluye el material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio.

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

En el electrodo positivo para una batería secundaria de litio, el colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en una batería y tenga conductividad y puede usarse, por ejemplo, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio o plata. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener convencionalmente un grosor de 3 a 500 μm y puede haber irregularidades finas formadas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo positivo, aumentando de ese modo la resistencia de adhesivo de un material activo de electrodo positivo o material de electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, espuma, un material textil no tejido, etc.

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un agente conductor y un aglutinante así como el material de electrodo positivo anteriormente descrito para una batería secundaria de litio.

El agente conductor se usa para conferir conductividad a un electrodo y no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad electrónica sin provocar un cambio químico en una batería. Un ejemplo específico del agente conductor puede ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un material basado en carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro de térmico o una fibra de carbono; un polvo de metal o fibra de metal que consiste en cobre, níquel, aluminio o plata; una fibra corta conductora que consiste en óxido de cinc o titanato de potasio; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o un polímero conductor tal como un derivado de polifenileno, y puede usarse uno o una mezcla de dos o más de los mismos. El agente conductor puede estar generalmente contenido a del 1 al 30 % en peso con respecto al peso total de la capa de material de electrodo positivo.

El aglutinante sirve para potenciar la cohesión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la resistencia de adhesivo entre el material de electrodo positivo y el colector de corriente de electrodo positivo. Un ejemplo específico del aglutinante puede ser 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, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonatado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de flúor o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse uno o una mezcla de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse a del 1 al 30 % en peso con respecto al peso total de la capa de material de electrodo positivo.

El electrodo positivo para una batería secundaria de litio puede fabricarse según un método convencional de fabricación de un electrodo positivo, excepto porque se usa el material de electrodo positivo anteriormente descrito para una batería secundaria de litio. 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 anteriormente descrito, y, de manera selectiva, un aglutinante y un agente conductor, sobre el colector de corriente de electrodo positivo, y secando y laminando el producto resultante. En este caso, los tipos y contenidos del material de electrodo positivo, el aglutinante y el agente conductor son los mismos que los descritos anteriormente.

El disolvente puede ser un disolvente generalmente usado en la técnica, y puede ser dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona o agua, y puede usarse uno o una mezcla de dos o más de los mismos. Teniendo en cuenta el grosor de recubrimiento y el rendimiento de producción de una suspensión espesa, el disolvente se usa a una cantidad suficiente para disolver o dispersar el material activo de electrodo positivo, el agente conductor y el aglutinante, y después conferir una viscosidad para mostrar una uniformidad de

grosor excelente cuando se aplica la suspensión para preparar un electrodo positivo.

Como otro método, el electrodo positivo para una batería secundaria de litio puede fabricarse colando la composición para formar la capa de material activo de electrodo positivo sobre un soporte independiente, y laminando una película obtenida mediante deslaminación a partir del soporte sobre el colector de corriente de electrodo positivo.

Batería secundaria de litio

La presente invención también proporciona un dispositivo electroquímico que incluye el electrodo positivo para una batería secundaria de litio. El dispositivo electroquímico puede ser, específicamente, una batería o un condensador y, más específicamente, una batería secundaria de litio.

La batería secundaria de litio incluye específicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto opuesto al electrodo positivo, y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y un electrolito, en la que el electrodo positivo es el mismo que el descrito en el electrodo positivo anteriormente descrito para una batería secundaria de litio. Además, la batería secundaria de litio puede incluir una carcasa de batería que aloja un conjunto de electrodos del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, y, de manera selectiva, un elemento de sellado para sellar la carcasa 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 tenga una alta conductividad sin provocar un cambio químico en una batería, y puede ser, por ejemplo, cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, o cobre o acero inoxidable cuya superficie está tratada con carbono, níquel, titanio o plata, o una aleación de aluminio-cadmio. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener generalmente un grosor de 3 a 500 μm y, como el colector de corriente de electrodo positivo, puede haber irregularidades finas formadas sobre la superficie de colector de corriente, potenciando de ese modo la resistencia de unión del material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, espuma, un material textil no tejido, etc.

La capa de material activo de electrodo negativo incluye de manera selectiva un aglutinante y un agente conductor así como el material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, la capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse aplicando una composición para formar un electrodo negativo, que incluye el material activo de electrodo negativo, y de manera selectiva un aglutinante y un agente conductor, sobre un colector de corriente de electrodo negativo y secando la composición, o colando la composición para formar el electrodo negativo sobre un soporte independiente y después laminando una película obtenida mediante deslaminación a partir del soporte sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

Como material activo de electrodo negativo, puede usarse un compuesto que permita la intercalación y desintercalación reversible de litio. Un ejemplo específico del material activo de electrodo negativo puede ser un material basado en carbono tal como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizado o carbono amorfo; un compuesto metálico capaz de formar aleaciones con litio, tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, una aleación de Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; 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; o un material compuesto que incluye el compuesto metálico y el material basado en carbono, tal como un material compuesto de Si-C o un material compuesto de Sn-C, y puede usarse uno cualquiera o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, como material activo de electrodo negativo, puede usarse una película delgada de litio metálico. Además, como material de carbono, puede usarse tanto carbono de baja cristalinidad como carbono de alta cristalinidad. 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 natural, amorfo, de tipo en hojas, de tipo en escamas, esférico o de tipo en fibras, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono basada en brea mesofásica, micropérlas de mesocarbono, breas mesofásicas y carbono calcinado a alta temperatura tal como coque derivados de petróleo o de brea de alquitrán de hulla.

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

Mientras tanto, en la batería secundaria de litio, un separador no está particularmente limitado siempre que se use generalmente en una batería secundaria de litio para separar un electrodo negativo de un electrodo positivo y proporcionar una trayectoria de movimiento para iones de litio, y, particularmente, el separador tiene una baja resistencia frente a la movilidad de iones de un electrolito y una excelente capacidad de impregnación de disolución de electrolito. Específicamente, puede usarse una película de polímero porosa, por ejemplo, una película de polímero porosa preparada por un polímero basado en 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 apilada que incluye dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso convencional, por ejemplo, un material textil no tejido formado por una fibra de vidrio de alto punto de fusión o una fibra de poli(tereftalato de etileno). Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para garantizar resistencia térmica o resistencia mecánica, y puede usarse de manera selectiva en una estructura de una única o de múltiples capas.

Además, el electrolito usado en la presente invención puede ser 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 producción de una batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a lo mismo.

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

El disolvente orgánico no está particularmente limitado siempre que pueda servir como medio que permite la movilidad de iones implicados en una reacción electroquímica de una batería. Específicamente, el disolvente orgánico puede ser un disolvente basado en éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona o ϵ -caprolactona; un disolvente basado en éter tal como dibutil éter o tetrahidrofurano; un disolvente basado en cetona tal como ciclohexanona; un disolvente basado en hidrocarburo aromático tal como benceno o fluorobenceno; un disolvente basado en carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metilo y etilo (MEC), carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de etileno (EC) o carbonato de propileno (PC); un disolvente basado en alcohol tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico; un disolvente basado en nitrilo tal como R-CN (R es un grupo hidrocarbonado de C2 a C20 lineal, ramificado o cíclico, y puede incluir un anillo aromático unido por doble enlace o un enlace éter); un disolvente basado en amida tal como dimetilformamida; un disolvente basado en dioxolano tal como 1,3-dioxolano; o un disolvente basado en sulfolano. Entre estos, se usa preferiblemente un disolvente basado en carbonato, y se usa más preferiblemente una mezcla de un carbonato cíclico que tiene una alta conductividad iónica y una alta permitividad para aumentar el rendimiento de carga/descarga de una batería (por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno) y un compuesto basado en carbonato lineal de baja viscosidad (por ejemplo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo). en este caso, usando una mezcla de un carbonato cíclico y un carbonato de tipo de cadena en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, la disolución de electrolito puede mostrar un rendimiento excelente.

La sal de litio no está particularmente limitada siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar un ion de litio usado en una batería secundaria de litio. Específicamente, la sal de litio puede ser 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 concentración de la sal de litio está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está incluida en el intervalo anteriormente mencionado, el electrolito tiene una conductividad y viscosidad adecuadas y, por tanto, puede mostrar un excelente rendimiento electrolítico. Por tanto, los iones de litio pueden migrar eficazmente.

Para potenciar la característica de vida útil de la batería, inhibir una reducción de la capacidad de batería y potenciar la capacidad de descarga de la batería, el electrolito puede incluir además uno o más tipos de aditivos, por ejemplo, un compuesto basado en carbonato de haloalquileo tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafluorofórica, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, un colorante de quinona-imina, oxazolidinona sustituida en N, imidazolidina sustituida en N,N, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol o tricloruro de aluminio, además de los componentes del electrolito. En este caso, el/los aditivo(s) puede(n) incluirse a 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 de electrodo positivo según la presente invención muestra de manera estable una excelente capacidad de descarga, una excelente característica de salida y una excelente retención de capacidad, es útil en dispositivos portátiles tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil y una cámara digital y un campo de automóviles eléctricos tal como un vehículo eléctrico híbrido (VEH).

Por tanto, la presente invención proporciona un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un paquete de batería que incluye el mismo.

El módulo de batería o el paquete de batería puede usarse como fuente de potencia de uno cualquiera o más de dispositivos de tamaño medio a grande incluyendo una herramienta eléctrica; un vehículo a motor eléctrico tal como un vehículo eléctrico (VE), un vehículo eléctrico híbrido y un vehículo eléctrico híbrido enchufable (VEHE); y un sistema de almacenamiento de potencia.

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos de modo que los expertos habituales en la técnica puedan llevar fácilmente a cabo la presente invención.

Ejemplo 1

Como primer material activo de electrodo positivo, se preparó un óxido de metal de transición compuesto de litio en el que un tamaño de partícula promedio (D_{50}) era de 11 μm , una razón molar de Ni:Co:Mn era de 33:25:42 y (Li/Me)₁ era de 1,1.

Como segundo material activo de electrodo positivo, se preparó un óxido de metal de transición compuesto de litio en el que un tamaño de partícula promedio (D_{50}) era de 5 μm , la razón molar de Ni:Co:Mn era de 60:20:20, y (Li/Me)₂ era de 1, y se sinterizó en exceso el segundo material activo de electrodo positivo a 880 °C, y de ese modo se preparó en forma de una partícula secundaria que tenía un tamaño de cristalito de 200 nm y un tamaño de partícula promedio (D_{50}) de una partícula primaria de 1,8 μm . Se preparó un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio mezclando el primer material activo de electrodo positivo y el segundo material activo de electrodo positivo a una razón en peso de 70:30.

Ejemplo 2

Se preparó un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio mediante el mismo método tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque, como segundo material activo de electrodo positivo, se usó un óxido de metal de transición compuesto de litio en el que un tamaño de partícula promedio (D_{50}) era de 5 μm , una razón molar de Ni:Co:Mn era de 60:20:20, y (Li/Me)₂ era de 1, y se sinterizó en exceso el segundo material activo de electrodo positivo a 950 °C y de ese modo se preparó en forma de una partícula secundaria que tenía un tamaño de cristalito de 250 nm, y una partícula primaria tenía un tamaño de partícula promedio (D_{50}) de 0,6 μm .

Ejemplo 3

Se preparó un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio mediante el mismo método tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque, como primer material activo de electrodo positivo, se usó un óxido de metal de transición compuesto de litio en el que un tamaño de partícula promedio (D_{50}) era de 11 μm , la razón molar de Ni:Co:Mn era de 28:22:50, y (Li/Me)₁ era de 1,3.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio mediante el mismo método tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque, como segundo material activo de electrodo positivo, se preparó un óxido de metal de transición compuesto de litio en el que un tamaño de partícula promedio (D_{50}) era de 5 μm , la razón molar de Ni:Co:Mn era de 60:20:20, y (Li/Me)₂ era de 1,1, y se sinterizó en exceso el segundo material activo de electrodo positivo a 880 °C, y de ese modo se preparó en forma de una partícula secundaria que tenía un tamaño de cristalito de 200 nm y un tamaño de partícula promedio (D_{50}) de una partícula primaria de 0,6 μm .

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio mediante el mismo método tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque, como primer material activo de electrodo positivo, se usó un óxido de metal de transición compuesto de litio en el que un tamaño de partícula promedio (D_{50}) era de 11 μm , una razón molar de Ni:Co:Mn era de 33:25:42 y (Li/Me)₁ era de 1.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio mediante el mismo método tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque, como segundo material activo de electrodo positivo, se usó un óxido de metal de transición compuesto de litio en el que un tamaño de partícula promedio (D_{50}) era de 5 μm , una razón molar de Ni:Co:Mn era de 60:20:20, y (Li/Me)₂ era de 1, y se sinterizó en exceso el segundo material activo de electrodo positivo a 800 °C y de ese modo se preparó en forma de una partícula secundaria que tenía un tamaño de cristalito de 120 nm, y un tamaño de partícula promedio (D_{50}) de una partícula primaria de 0,6 μm .

Ejemplo comparativo 4

Se preparó un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio mediante el mismo método tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque, como segundo material activo de electrodo positivo, se usó un óxido de metal de transición compuesto de litio en el que un tamaño de partícula promedio (D_{50}) era de 5 μm , una razón molar de Ni:Co:Mn era de 60:20:20, y (Li/Me)₂ era de 1, y se sinterizó en exceso el segundo material activo de electrodo positivo a 820 °C y de ese modo se preparó en forma de una partícula secundaria que tenía un tamaño de cristalito de 150 nm y un tamaño de partícula promedio (D_{50}) de una partícula primaria de 0,6 μm .

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1: Evaluación de la densidad de laminación

5 Se evaluaron las densidades de laminación de los materiales de electrodo positivo para una batería secundaria de litio preparados en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4 y los resultados se muestran en la tabla 1 y la figura 1.

10 Se dispensaron 5 g del material activo de electrodo positivo preparado en cada uno de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4 para llenar completamente un recipiente cilíndrico con el material activo, y después se midió la densidad de un polvo aplicando una presión de desde 400 kgf hasta 2000 kgf mientras se aumentaba en 400 kgf.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Densidad de laminación (g/cc) (a 400 kgf)	2,55	2,59	2,68	2,17	2,36	2,23	2,30
Densidad de laminación (g/cc) (a 2000 kgf)	2,80	2,83	2,92	2,34	2,59	2,44	2,51

Haciendo referencia a la figura 1 y a la tabla 1, puede observarse que, en los ejemplos 1 a 3 que usan un primer material activo de electrodo positivo que tiene $(\text{Li/Me})_1$ de más de 1 a 1,5 o menos y un segundo material activo de electrodo positivo que tiene $(\text{Li/Me})_2$ de 0,9 a 1 y sinterizado en exceso para tener un tamaño de cristalito de 180 nm o más, se potenció significativamente la densidad de laminación, en comparación con los ejemplos comparativos.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de la estabilidad térmica

25 Se preparó un material compuesto de electrodo positivo (densidad: 5000 mPa·s) mezclando cada uno de los materiales de electrodo positivo para una batería secundaria de litio preparados mediante los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4, un agente conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVdF en un disolvente de N-metilpirrolidona a una razón en peso de 96,5:1,5:2, se aplicó a una superficie de un colector de corriente de aluminio, se secó a 130 °C y después se laminó, dando como resultado la fabricación de un electrodo positivo.

30 Como electrodo negativo, se usó un metal de litio.

35 Se fabricó una batería secundaria de litio fabricando un conjunto de electrodos interponiendo un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, que se prepararon tal como se describió anteriormente, colocando el conjunto de electrodos en una carcasa, e inyectando una disolución de electrolito en la carcasa. En este caso, la disolución de electrolito puede prepararse disolviendo hexafluorofosfato de litio 1,0 M (LiPF_6) en un disolvente orgánico que consiste en carbonato de etileno/carbonato de dimetilo/carbonato de etilo y metilo (la razón en volumen mixta de EC/DMC/EMC = 3/4/3).

40 Se cargó cada semicelda de batería secundaria de litio fabricada usando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados mediante los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4 a una corriente de 0,2 C y se descargó en un estado de carga de SOC del 100 %, se pusieron el electrodo positivo y una disolución de electrolito novedosa en una celda para medición por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y después se midió la estabilidad térmica mediante DSC mientras se aumentaba la temperatura en 10 °C por minuto desde temperatura ambiente hasta 400 °C. Como resultado, las temperaturas a las que se muestra el pico principal, que es el flujo

45 térmico máximo, se muestran en la tabla 2, y el flujo térmico según cada temperatura se muestra en la figura 2.

[Tabla 2]

	Pico principal mediante DSC (°C)
Ejemplo 1	231
Ejemplo 2	234
Ejemplo 3	237
Ejemplo comparativo 1	221
Ejemplo comparativo 2	225

Ejemplo comparativo 3	223
Ejemplo comparativo 4	225

Haciendo referencia a la figura 2 y a la tabla 2, puede observarse que los ejemplos 1 a 3 que usan un primer material activo de electrodo positivo que tiene $(\text{Li/Me})_1$ de más de 1 a 1,5 o menos y un segundo material activo de electrodo positivo que tiene $(\text{Li/Me})_2$ de 0,9 a 1 y sinterizado en exceso para tener un tamaño de cristalito de 180 nm o más tienen una estabilidad térmica significativamente potenciada, en comparación con los ejemplos comparativos.

Ejemplo experimental 3: Evaluación de la característica de vida útil a alta temperatura

Se cargó cada semicelda de batería secundaria de litio fabricada usando cada uno de los materiales de electrodo positivo preparados mediante los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4 mediante el método descrito en el ejemplo experimental 2, a 45 °C en un modo de CCCV hasta que la corriente y la tensión alcanzaron 0,33 C y 4,25 V (corriente final: 1/20 C), se descargó a una corriente constante de 0,33 C hasta 2,5 V y después se sometió a medición de la retención de capacidad cuando se realizó un experimento de 100 ciclos de carga/descarga para evaluar la característica de vida útil a alta temperatura. Los resultados se muestran en la tabla 3.

[Tabla 3]

	Capacidad de descarga inicial (mAh/g)	Retención de capacidad (%) (a 100 ciclos)
Ejemplo 1	176	82
Ejemplo 2	179	85
Ejemplo 3	181	89
Ejemplo comparativo 1	166	65
Ejemplo comparativo 2	170	75
Ejemplo comparativo 3	168	68
Ejemplo comparativo 4	169	70

Haciendo referencia a la tabla 3, puede observarse que los ejemplos 1 a 3 que usan un primer material activo de electrodo positivo que tiene $(\text{Li/Me})_1$ de más de 1 a 1,5 o menos y un segundo material activo de electrodo positivo que tiene $(\text{Li/Me})_2$ de 0,9 a 1 y sinterizado en exceso para tener un tamaño de cristalito de 180 nm o más tienen una característica de vida útil a alta temperatura significativamente potenciada, en comparación con los ejemplos comparativos.

Sin embargo, en el ejemplo comparativo 1 en el que tanto $(\text{Li/Me})_1$ como $(\text{Li/Me})_2$ son de más de 1, puede confirmarse que la estabilidad estructural se reduce en gran medida y, por tanto, se redujo significativamente la retención de capacidad.

Además, en el ejemplo comparativo 2 en el que tanto $(\text{Li/Me})_1$ como $(\text{Li/Me})_2$ son de 1 o menos, en comparación con el ejemplo comparativo 1, se potenció la retención de capacidad, pero, en comparación con los ejemplos, el rendimiento no fue bueno.

Además, en los ejemplos comparativos 3 y 4 que usan un segundo material activo de electrodo positivo que tiene un tamaño de cristalito pequeño debido a una sinterización en exceso insuficiente o inexistente, puede confirmarse que se reducen significativamente la estabilidad estructural y la estabilidad térmica del material activo, y la característica de vida útil a alta temperatura no es buena.

Ejemplo experimental 4: Evaluación de la característica de almacenamiento a alta temperatura

Se sometió cada semicelda de batería secundaria de litio fabricada usando cada uno de los materiales de electrodo positivo preparados mediante los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4 mediante el método tal como se describió en el ejemplo experimental 2 a 100 ciclos de carga/descarga a 45 °C en condiciones de 1,0 C/1,0 C, y después se midió una cantidad de desprendimiento de gases de la celda descargada usando un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (CG-EM). El resultado se muestra en la figura 3 y la tabla 4.

[Tabla 4]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
H ₂ (μl)	2	2	2	2,5	4,7	4	3,2
CO (μl)	15	14	10,5	30,4	20	27,1	22,1
CO ₂ (μl)	36	30	14	70,2	42	60,5	55,5
CH ₄ (μl)	3,7	3,7	3,7	10,2	6,2	8,5	7
C ₂ H ₂ (μl)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

C ₂ H ₄ (μl)	5,4	3,5	5,4	18,2	8,2	16,6	15,2
C ₂ H ₆ (μl)	1	1	1	2,2	1,5	1,9	1,2
C ₃ H ₆ (μl)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₃ H ₈ (μl)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cantidad de desprendimiento de gases total (μl)	63,4	54,5	36,9	134	82,9	118,9	104,5

Haciendo referencia a la figura 3 y a la tabla 4, puede observarse que los ejemplos 1 a 3 que usan un primer material activo de electrodo positivo que tiene (Li/Me)₁ de más de 1 a 1,5 o menos y un segundo material activo de electrodo positivo que tiene (Li/Me)₂ de 0,9 a 1 y sinterizado en exceso para tener un tamaño de cristalito de 180 nm o más tienen una cantidad de desprendimiento de gases significativamente baja y una característica de almacenamiento a alta temperatura significativamente potenciada, en comparación con los ejemplos comparativos.

Ejemplo experimental 5: Evaluación de las características de salida y de ciclo

Se sometieron las baterías secundarias de litio de los ejemplos y los ejemplos comparativos a 400 ciclos de carga/descarga a temperatura ambiente (25 °C) en un intervalo de tensión de accionamiento de desde 2,8 hasta 4,15 V en condiciones de 1 C/2 C.

Además, para evaluar la característica de salida, se cargaron las baterías, cargadas/descargadas a temperatura ambiente (25 °C), basándose en SOC del 50 % para medir una resistencia, y se midió una anchura de caída de tensión mientras se aplicaba corriente basándose en SOC del 50 % a una baja temperatura (-30 °C).

Como resultado, se midieron resistencias a temperatura ambiente (25 °C) y a baja temperatura (-10 °C), y la retención de capacidad, que es una razón de capacidad de descarga en el ciclo 400 con respecto a la capacidad inicial después de 400 ciclos de carga/descarga realizados a temperatura ambiente, y el resultado se muestra en la tabla 5 a continuación.

[Tabla 5]

	Resistencia (mohm) a temperatura ambiente (25 °C)	Caída de tensión (ΔV) a baja temperatura (-10 °C)	Retención de capacidad de 400 ciclos (%) a temperatura ambiente (25 °C)
Ejemplo 1	19,2	0,38	66
Ejemplo 2	17,2	0,36	70
Ejemplo 3	14,2	0,32	75
Ejemplo comparativo 1	29,2	0,62	35
Ejemplo comparativo 2	23,5	0,48	52
Ejemplo comparativo 3	25,2	0,55	45
Ejemplo comparativo 4	25,6	0,53	48

Haciendo referencia a la tabla 5, puede observarse que los ejemplos 1 a 3 que usan un primer material activo de electrodo positivo que tiene (Li/Me)₁ de más de 1 a 1,5 o menos y un segundo material activo de electrodo positivo que tiene (Li/Me)₂ de 0,9 a 1 y sinterizado en exceso para tener un tamaño de cristalito de 180 nm o más, en comparación con los ejemplos comparativos, tienen una resistencia inferior, una caída de tensión inferior a baja temperatura, una retención de capacidad de ciclos superior y, por tanto, características de batería globales superiores.

REIVINDICACIONES

1. Material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que comprende:
 - un primer material activo de electrodo positivo y un segundo material activo de electrodo positivo,
 - en el que el primer material activo de electrodo positivo y el segundo material activo de electrodo positivo son óxidos de metal de transición compuestos de litio que contienen metales de transición que comprenden níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn),
 - el tamaño de partícula promedio (D_{50}) del primer material activo de electrodo positivo es más grande que el del segundo material activo de electrodo positivo,
 - una razón $(Li/Me)_1$ del número de moles de litio con respecto al número de moles total de metales de transición del primer material activo de electrodo positivo es de más de 1 a 1,5 o menos,
 - una razón $(Li/Me)_2$ del número de moles de litio (Li) con respecto al número de moles total de metales de transición del segundo material activo de electrodo positivo es de 0,9 a 1, y
 - el segundo material activo de electrodo positivo tiene un tamaño de cristalito de 180 nm o más
 - en el que el tamaño de cristalito se determina usando el ensanchamiento de pico de datos de XRD de los segundos materiales activos de electrodo positivo, y se calcula cuantitativamente mediante la ecuación de Scherrer, y
 - en el que el tamaño de partícula promedio (D_{50}) corresponde a una acumulación volumétrica del 50 % en una curva de distribución de tamaño de partícula tal como se mide mediante difracción de láser usando ondas de ultrasonidos de 28 kHz aplicadas a una salida de 60 W en una dispersión del material activo de electrodo positivo.
2. Material de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el segundo material activo de electrodo positivo tiene un tamaño de cristalito de 180 a 450 nm.
3. Material de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el segundo material activo de electrodo positivo es una partícula secundaria formada mediante aglomeración de partículas primarias, y
 - el tamaño de partícula promedio (D_{50}) de la partícula primaria es de 0,3 μm o más.
4. Material de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el tamaño de partícula promedio (D_{50}) del segundo material activo de electrodo positivo es 8 μm o menos.
5. Material de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el tamaño de partícula promedio (D_{50}) del primer material activo de electrodo positivo es de 9 a 20 μm .
6. Material de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el primer material activo de electrodo positivo está representado por la fórmula 1 a continuación:

[Fórmula 1]

$$Li_{1+p1}[Ni_{1-(x1+y1+z1)}Co_{x1}Mn_{y1}M^a_{z1}]_{1-p1}O_2$$

donde M^a es al menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Al, Cr y Mo, y

$$0 < p1 \leq 0,2, 0 < x1 \leq 0,5, 0 < y1 \leq 0,5, 0 \leq z1 \leq 0,1 \text{ y } 0 < x1 + y1 + z1 \leq 0,7.$$
7. Material de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el segundo material activo de electrodo positivo está representado por la fórmula 2 a continuación:

[Fórmula 2]

$$Li_{1+p2}[Ni_{1-(x2+y2+z2)}Co_{x2}Mn_{y2}M^b_{z2}]_{1-p2}O_2$$

donde M^b es al menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Al, Cr y Mo, y

$-0,05 \leq p \leq 0$, $0 < x \leq 0,5$, $0 < y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,1$ y $0 < x + y + z \leq 0,7$.

- | | |
|----|---|
| 5 | <p>8. Material de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el primer material activo de electrodo positivo y el segundo material activo de electrodo positivo están mezclados en una razón en peso de 60:40 a 85:15.</p> |
| 10 | <p>9. Electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que comprende el material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.</p> <p>10. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 9.</p> |

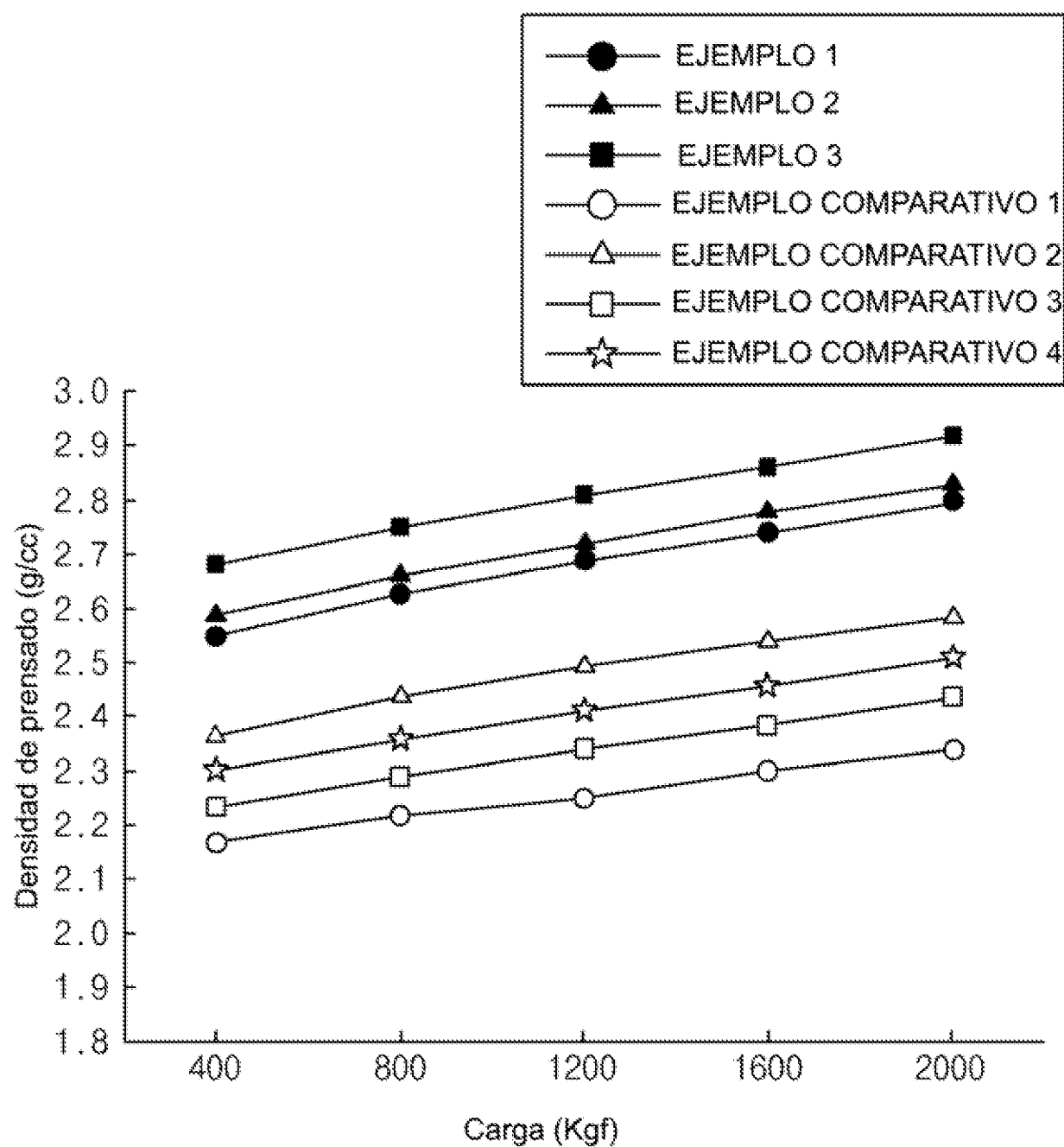


FIG. 1

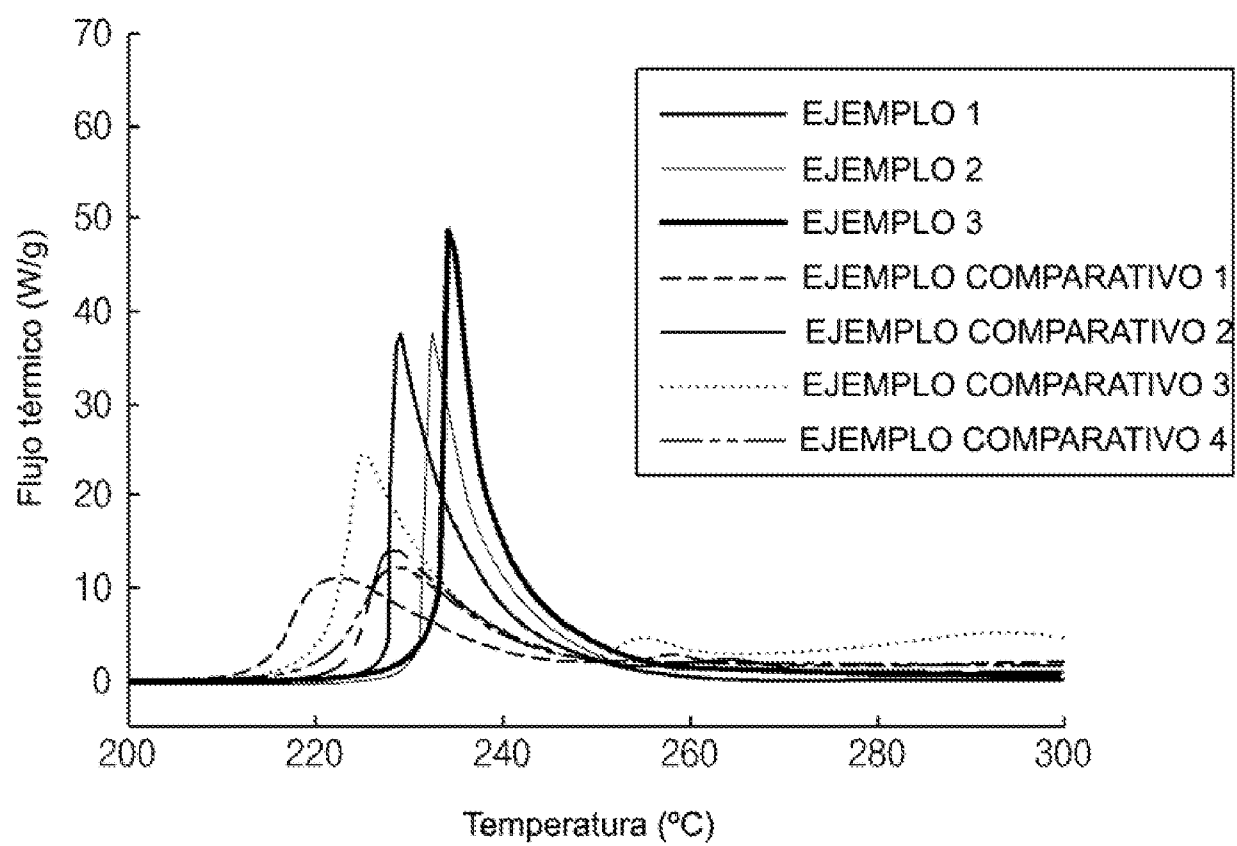


FIG. 2

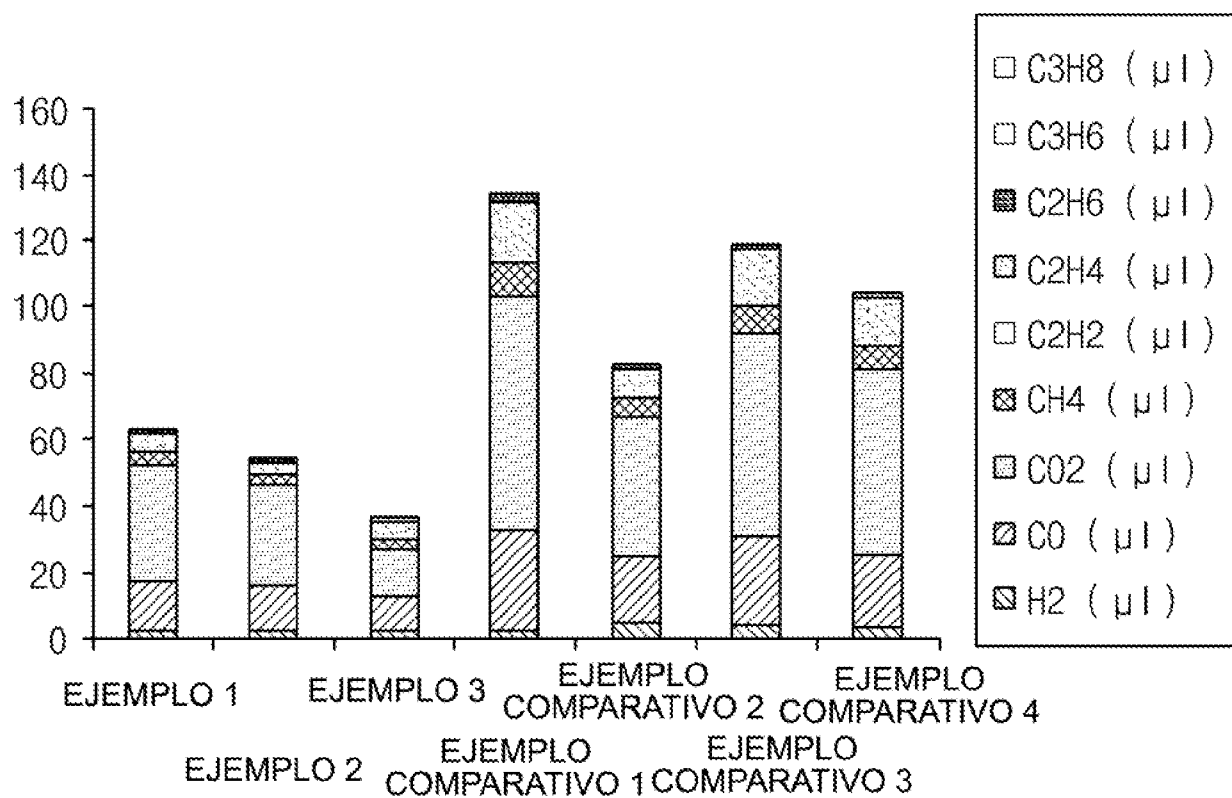


FIG. 3