

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 733**

51 Int. Cl.:

H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.01.2019** **PCT/KR2019/000043**
87 Fecha y número de publicación internacional: **25.07.2019** **WO19143047**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2019** **E 19741246 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024** **EP 3660964**

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

30 Prioridad:

19.01.2018 KR 20180007302

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PARK, BYUNG CHUN;
KIM, JI HYE;
HAN, JUNG MIN y
JUNG, WANG MO

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 974 733 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

Campo técnico

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

Antecedentes de la técnica

La demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado significativamente a medida que han aumentado el desarrollo tecnológico y la demanda con respecto a los dispositivos móviles. Entre estas baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía, alta tensión, larga vida útil por ciclo y baja tasa de autodescarga.

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

El óxido de litio-cobalto (LiCoO_2), el óxido de litio-níquel (LiNiO_2), el óxido de litio-manganeso (LiMnO_2 o LiMn_2O_4 , etc.) o un compuesto de fosfato de litio-hierro (LiFePO_4) se ha usado como material activo de electrodo positivo de la batería secundaria de litio. Además, como método para mejorar la baja estabilidad térmica al tiempo que se mantiene una excelente capacidad reversible del LiNiO_2 , se ha desarrollado un óxido metálico compuesto de litio (a continuación en el presente documento denominado simplemente "óxido de metal de transición compuesto de litio a base de NCM" u "óxido de metal de transición compuesto de litio a base de NCA") en el que una porción de níquel (Ni) se sustituye por cobalto (Co) o manganeso (Mn)/aluminio (Al). Sin embargo, dado que las características de capacidad de los óxidos de metal de transición compuestos de litio a base de NCM/a base de NCA desarrollados convencionalmente son insuficientes, la aplicación de los óxidos de metal de transición compuestos de litio a base de NCM/a base de NCA ha sido limitada.

Con el fin de abordar tal limitación, recientemente se han realizado estudios para aumentar el contenido de níquel (Ni) en los óxidos de litio a base de NCM/a base de NCA. Sin embargo, con respecto a un óxido de litio a base de NCM/a base de NCA con alto contenido en Ni, dado que el número de oxidación del níquel (Ni) tiende a permanecer en 2+, existe una dificultad para controlar finamente las condiciones de sinterización, tales como la temperatura de sinterización y la atmósfera de sinterización, con el fin de formar níquel (Ni) que tiene un número de oxidación inicial de 3+. Además, dado que los cristales crecen rápidamente durante la sinterización a medida que aumenta el contenido de níquel (Ni), es difícil controlar el tamaño del cristal y se reducen la estabilidad estructural y la estabilidad química del material activo de electrodo positivo y, por tanto, existe un límite en la mejora de las características de capacidad y de vida útil de la batería.

El documento US 2016/149210 A1 describe una batería secundaria de litio que incluye un cátodo, un ánodo y un electrolito no acuoso, en la que el cátodo incluye un material activo de cátodo que contiene óxido de litio-metal del cual al menos uno de los metales tiene un gradiente de concentración continuo desde una parte de núcleo hasta una parte de superficie del mismo, y está dopado con metal de transición. El documento US 2016/0260965 A1 se refiere a un procedimiento para formar un material activo de cátodo recubierto que incluye preparar un precursor de material de cátodo mediante coprecipitación; recubrir el precursor de material de cátodo mediante coprecipitación; recubrir el precursor de material de cátodo con un precursor de material de recubrimiento electroquímicamente inerte mediante precipitación para formar un precursor de material recubierto; someter a litación el precursor de material de cátodo recubierto con un material de fuente de litio y sinterizar el precursor de material de cátodo recubierto sometido a litación para formar un material activo de cátodo.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo en el que se mejoran la eficiencia y la vida útil al incluir níquel en una cantidad del 60 % en mol o más basada en el número total de moles de metales de transición excluyendo el litio, pero controlando las razones de Ni con respecto a otros metales de transición.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método de preparación del material activo de electrodo positivo.

5 Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo para una batería secundaria de litio.

10 Solución técnica

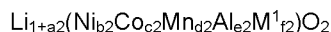
Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo que incluye una porción central que incluye un primer óxido de litio-metal de transición con una composición promedio representada por la siguiente fórmula 1; y una porción de superficie que incluye un segundo óxido de litio-metal de transición con una composición promedio representada por la siguiente fórmula 2.

[Fórmula 1]



20 En la fórmula 1, $-0,1 \leq a1 \leq 0,2$, $0,8 \leq b1 \leq 1,0$, $0 < c1 \leq 0,2$, $0 < d1 \leq 0,1$, $0 < e1 \leq 0,05$, $0 \leq f1 \leq 0,05$, $b1/c1 \leq 20$ y $b1/d1 \geq 30$, y M^1 incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en magnesio (Mg), titanio (Ti), zirconio (Zr), niobio (Nb) y tungsteno (W).

25 [Fórmula 2]



30 En la fórmula 2, $-0,1 \leq a2 \leq 0,2$, $0,6 \leq b2 \leq 0,95$, $0 < c2 \leq 0,2$, $0 < d2 \leq 0,1$, $0 < e2 \leq 0,05$, $0 \leq f2 \leq 0,05$, $b2/c2 \leq 5$ y $b2/d2 \geq 30$, y M^1 incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ti, Zr, Nb y W.

35 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un material activo de electrodo positivo que incluye: preparar un precursor de material activo de electrodo positivo que incluye níquel, cobalto, manganeso y aluminio, pero tiene composiciones diferentes de una porción central y una porción de superficie; y mezclar el precursor de material activo de electrodo positivo y una fuente de litio y sinterizar la mezcla para formar un óxido de litio-metal de transición, en el que el óxido de litio-metal de transición incluye una porción central con una composición promedio representada por la fórmula 1; y una porción de superficie con una composición promedio representada por la fórmula 2.

40 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo según la presente invención.

45 Efectos ventajosos

50 Según la presente invención, puede proporcionarse un material activo de electrodo positivo que tiene alta capacidad y una excelente estabilidad preparando el material activo de electrodo positivo que contiene un alto contenido en Ni en el que la cantidad de níquel es del 60 % en mol o más basada en el número total de moles de metales de transición excluyendo el litio, pero preparando una porción de superficie y una porción central del material activo de electrodo positivo para que tengan razones diferentes entre sí.

55 Además, puede proporcionarse un material activo de electrodo positivo que tiene altas características de salida controlando la razón del metal de transición incluido en el material activo de electrodo positivo dentro de un intervalo específico.

Modo de llevar a cabo la invención

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

65 Se entenderá que las palabras o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como el significado definido en diccionarios de uso común, y se entenderá además que las palabras o los términos deben interpretarse con un significado que sea compatible con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera apropiada el significado de las palabras o los términos para explicar mejor la invención.

Un material activo de electrodo positivo de la presente invención incluye un óxido de litio-metal de transición que contiene un alto contenido en Ni en el que la cantidad de níquel es del 60 % en mol o más basada en el número total de moles del óxido de litio-metal de transición, y específicamente se proporciona un material activo de electrodo positivo cuaternario que incluye esencialmente cuatro componentes de níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn) y aluminio (Al).

En particular, en un caso en el que el material activo de electrodo positivo cuaternario se incluya como en la presente invención, puede mejorarse la estabilidad del material activo de electrodo positivo, pueden mejorarse las características de vida útil sin degradar las características de salida ni las características de capacidad en comparación con un material activo de electrodo positivo que incluye un compuesto a base de NCM que contiene níquel, cobalto y manganeso o un compuesto a base de NCA que contiene níquel, cobalto y aluminio, y puede garantizarse una excelente seguridad.

Específicamente, el material activo de electrodo positivo según la presente invención incluye una porción central que incluye un primer óxido de litio-metal de transición con una composición promedio representada por la siguiente fórmula 1; y una porción de superficie que incluye un segundo óxido de litio-metal de transición con una composición promedio representada por la siguiente fórmula 2.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, $-0,1 \leq a1 \leq 0,2$, $0,8 \leq b1 \leq 1,0$, $0 < c1 \leq 0,2$, $0 < d1 \leq 0,1$, $0 < e1 \leq 0,05$, $0 \leq f1 \leq 0,05$, $b1/c1 \leq 20$ y $b1/d1 \geq 30$, por ejemplo, $0,85 \leq b1 < 1,0$, $0 < c1 \leq 0,15$, $0 < d1 \leq 0,05$, $0 < e1 \leq 0,03$, $0 \leq f1 \leq 0,02$, $b1/c1 \leq 20$ y $b1/d1 \geq 30$, y M^1 incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en magnesio (Mg), titanio (Ti), zirconio (Zr), niobio (Nb) y tungsteno (W).

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, $-0,1 \leq a2 \leq 0,2$, $0,6 \leq b2 \leq 0,95$, $0 < c2 \leq 0,2$, $0 < d2 \leq 0,1$, $0 < e2 \leq 0,05$, $0 \leq f2 \leq 0,05$, $b2/c2 \leq 5$ y $b2/d2 \geq 30$, por ejemplo, $0,65 \leq b2 \leq 0,8$, $0,1 \leq c2 \leq 0,2$, $0 < d2 \leq 0,05$, $0,01 \leq e2 \leq 0,05$, $0 \leq f2 \leq 0,02$, $b2/c2 \leq 5$ y $b2/d2 \geq 30$, y M^1 incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ti, Zr, Nb y W.

Particularmente, tal como se describió anteriormente, el material activo de electrodo positivo de la presente invención puede mejorar adicionalmente las características de salida y las características de capacidad controlando las cantidades de los óxidos de metal de transición incluidos en el material activo de electrodo positivo dentro de intervalos específicos.

Específicamente, la razón Ni/Co puede ser de 18 o menos, preferiblemente de 15 o menos y más preferiblemente de 5 a 15 por toda la partícula de material activo de electrodo positivo. Además, la razón Ni/Mn puede ser de 8 o más, preferiblemente de 15 o más, más preferiblemente de 20 o más y lo más preferiblemente de 15 a 60 por toda la partícula de material activo de electrodo positivo. Dado que las cantidades de los óxidos de metal de transición incluidos en la partícula de material activo de electrodo positivo se controlan dentro de los intervalos anteriores, puede suprimirse la formación de NiO incluso si el níquel se incluye en una gran cantidad del 60 % en mol o más por toda la partícula y pueden facilitarse la intercalación y/o desintercalación de los iones de litio y, por tanto, pueden mejorarse las características de salida cuando el material activo de electrodo positivo se usa en una batería.

Además, preferiblemente, la razón Ni/Co y/o la razón Ni/Mn del material activo de electrodo positivo pueden variar dependiendo de la porción central y la porción de superficie de la partícula de material activo de electrodo positivo.

Por ejemplo, la razón Ni/Co de la porción central del material activo de electrodo positivo es de 20 o menos y lo más preferiblemente de 5 a 20, y la razón Ni/Mn de la porción central del material activo de electrodo positivo es de 30 o más y lo más preferiblemente de 30 a 60.

Por ejemplo, la razón Ni/Co de la porción de superficie del material activo de electrodo positivo es de 5 o menos, y la razón Ni/Mn de la porción de superficie del material activo de electrodo positivo es de 30 o más y lo más preferiblemente de 30 a 50.

Dado que las cantidades de los óxidos de metal de transición incluidos en la porción central y la porción de superficie de la partícula de material activo de electrodo positivo se controlan dentro de los intervalos anteriores, puede suprimirse la formación de NiO incluso si el níquel se incluye en una gran cantidad del 60 % en mol o más por toda la partícula y pueden facilitarse la intercalación y/o desintercalación de los iones de litio y, por tanto, pueden mejorarse las características de salida cuando el material activo de electrodo positivo se usa en una batería.

Además, dado que el material activo de electrodo positivo de la presente invención no sólo incluye esencialmente los cuatro componentes de níquel, cobalto, manganeso y aluminio, sino que también incluye una gran cantidad de níquel en la porción central de la partícula y una cantidad relativamente más pequeña de níquel en la porción de superficie que en la porción central, puede obtenerse una alta capacidad y puede mejorarse la estabilidad estructural al mismo tiempo y, por tanto, puede reducirse una reacción secundaria con una disolución de electrolito.

El material activo de electrodo positivo tiene la porción central, una región correspondiente a del 50 % en volumen al 95 % en volumen, por ejemplo, del 70 % en volumen al 90 % en volumen, del volumen total de la partícula desde el centro de la partícula y la porción de superficie ubicada en una superficie exterior de la porción central. En un caso en el que la porción central y la porción de superficie se incluyan dentro del intervalo anterior, puede prepararse un material activo de electrodo positivo que tiene una estabilidad superficial mejorada así como una alta capacidad.

El material activo de electrodo positivo puede tener una estructura de núcleo-cubierta en la que las composiciones de la porción de superficie y la porción central de la partícula son diferentes entre sí, o puede tener una estructura en gradiente de concentración en la que las composiciones de la porción de superficie y la porción central de la partícula no sólo son diferentes entre sí, sino que también una concentración de al menos un elemento metálico incluido en el material activo de electrodo positivo se cambia gradualmente desde el centro de la partícula hasta una superficie de la misma.

Por ejemplo, en un caso en el que el material activo de electrodo positivo tenga la estructura en gradiente de concentración, la concentración del níquel incluido en el material activo de electrodo positivo puede disminuirse al tiempo que el níquel tiene un gradiente de concentración que cambia gradualmente desde el centro de la partícula de material activo de electrodo positivo hasta la superficie la misma. En este caso, la pendiente del gradiente de concentración del níquel puede ser constante desde el centro de la partícula de material activo de electrodo positivo hasta la superficie de la misma. En un caso en el que el níquel tenga el gradiente de concentración en el que se mantiene una alta concentración del níquel en la porción central de la partícula y la concentración disminuye gradualmente hacia la porción de superficie de la partícula tal como se describió anteriormente, dado que se mejora la estabilidad estructural al tiempo que se muestran altas características de capacidad, puede impedirse el deterioro de la estabilidad térmica.

Además, la concentración del manganeso incluido en el material activo de electrodo positivo puede aumentarse al tiempo que el manganeso tiene un gradiente de concentración que cambia gradualmente desde el centro de la partícula de material activo hasta la superficie de la misma, y, en este caso, la pendiente del gradiente de concentración del manganeso puede ser constante desde el centro de la partícula de material activo de electrodo positivo hasta la superficie de la misma. Por tanto, en un caso en el que el manganeso tenga el gradiente de concentración en el que se mantiene una baja concentración del manganeso en la porción central en la partícula de material activo y la concentración aumenta gradualmente hacia la porción de superficie, puede obtenerse una excelente estabilidad térmica sin disminuir la capacidad.

La concentración del cobalto incluido en el material activo de electrodo positivo puede aumentarse al tiempo que el cobalto tiene un gradiente de concentración que cambia gradualmente desde el centro de la partícula de material activo hasta la superficie de la misma, y, en este caso, la pendiente del gradiente de concentración del cobalto puede ser constante desde el centro de la partícula de material activo de electrodo positivo hasta la superficie de la misma. Por tanto, en un caso en el que el cobalto tenga el gradiente de concentración en el que se mantiene una baja concentración del cobalto en la porción central en la partícula de material activo y la concentración aumenta gradualmente hacia la porción de superficie, pueden obtenerse excelentes características de salida sin disminuir la capacidad y la cantidad de subproductos de litio presentes sobre la superficie puede ser pequeña.

La concentración del aluminio incluido en el material activo de electrodo positivo puede aumentarse al tiempo que el aluminio tiene un gradiente de concentración que cambia gradualmente desde el centro de la partícula de material activo hasta la superficie de la misma, y, en este caso, la pendiente del gradiente de concentración del aluminio puede ser constante desde el centro de la partícula de material activo de electrodo positivo hasta la superficie de la misma. Por tanto, en un caso en el que el aluminio tenga el gradiente de concentración en el que se mantiene una baja concentración del aluminio en la porción central en la partícula de material activo y la concentración aumenta gradualmente hacia la porción de superficie, puede obtenerse una excelente estabilidad térmica.

En la presente invención, la expresión "metal tiene un gradiente de concentración que cambia gradualmente" indica que el metal tiene una distribución de concentración en la que la concentración del metal se cambia de manera continua y gradual a lo largo de toda la partícula o en una región específica.

En un caso en el que el material activo de electrodo positivo incluya además la estructura en gradiente de concentración tal como se describió anteriormente, dado que el metal tiene un gradiente de concentración en el que la concentración del metal se cambia gradualmente dependiendo de la posición en la partícula de material activo de electrodo positivo, no está presente ninguna región de límite de fase abrupta desde el centro hasta la superficie y, por tanto, se estabiliza su estructura cristalina y se aumenta la estabilidad térmica. Además, en un caso en el que la pendiente del gradiente de concentración del metal sea constante, puede mejorarse adicionalmente el efecto de

mejora en la estabilidad estructural, y, dado que la concentración de cada metal en la partícula de material activo se cambia por el gradiente de concentración, puede mejorarse adicionalmente el efecto del material activo de electrodo positivo sobre la mejora del rendimiento de la batería usando fácilmente las propiedades del metal correspondiente.

5 Por tanto, en el caso de que el material activo de electrodo positivo incluya además la estructura en gradiente de concentración, pueden obtenerse una alta capacidad, una larga vida útil y estabilidad térmica cuando el material activo de electrodo positivo se usa en una batería secundaria y puede minimizarse la degradación del rendimiento a alta tensión al mismo tiempo.

10 El material activo de electrodo positivo puede incluir además una capa de recubrimiento que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en boro (B), silicio (Si), tungsteno (W) y niobio (Nb). Por ejemplo, en un caso en el que la capa de recubrimiento incluya además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B y W, la cantidad de los subproductos de litio presentes sobre la superficie del material activo de electrodo positivo puede reducirse por la capa de recubrimiento. Por consiguiente, dado que se suprime la aparición de una reacción secundaria bloqueando el contacto entre el material activo de electrodo positivo y la disolución de electrolito
15 incluidos en la batería secundaria de litio, puede lograrse un efecto de mejora de las características de vida útil cuando el material activo de electrodo positivo se usa en la batería.

20 La capa de recubrimiento puede formarse a lo largo de toda la superficie del material activo de electrodo positivo y puede formarse parcialmente. Específicamente, en un caso en el que la capa de recubrimiento se forme parcialmente sobre la superficie del material activo de electrodo positivo, la capa de recubrimiento puede formarse en un área del 20 % o más a menos del 100 % del área de superficie total del material activo de electrodo positivo.

25 La cantidad de los subproductos de litio presentes sobre la superficie del material activo de electrodo positivo puede estar en un intervalo de 0,2 partes en peso a 0,8 partes en peso, por ejemplo, menos de 0,5 partes en peso basada en 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo. Los subproductos de litio, por ejemplo, pueden incluir LiOH o Li₂CO₃, y, en un caso en el que la cantidad de los subproductos de litio presentes sobre la superficie del material activo de electrodo positivo satisfaga el intervalo anterior, dado que se reduce la reacción secundaria con la disolución de electrolito cuando el material activo de electrodo positivo se usa en una batería, puede impedirse la
30 degradación de las características de vida útil.

Además, la presente invención proporciona un método de preparación de un material activo de electrodo positivo que incluye las etapas de: preparar un precursor de material activo de electrodo positivo que incluye níquel, cobalto, manganeso y aluminio, pero tiene composiciones diferentes de una porción central y una porción de superficie; y
35 mezclar el precursor de material activo de electrodo positivo y una fuente de litio y sinterizar la mezcla para formar un óxido de litio-metal de transición, en el que el óxido de litio-metal de transición incluye una porción central con una composición promedio representada por la fórmula 1; y una porción de superficie con una composición promedio representada por la fórmula 2.

40 A continuación en el presente documento, se describirá en más detalle el método de preparación de un material activo de electrodo positivo de la presente invención.

En primer lugar, se prepara un precursor de material activo de electrodo positivo que incluye níquel, cobalto, manganeso y aluminio, pero tiene composiciones diferentes de una porción central y una porción de superficie
45 (etapa 1).

En la preparación del precursor de material activo de electrodo positivo, por ejemplo, se preparan una primera disolución que contiene metal de transición que contiene níquel, cobalto, manganeso y aluminio y una segunda disolución que contiene metal de transición que contiene níquel, cobalto, manganeso y aluminio en concentraciones
50 diferentes a las de la primera disolución que contiene metal de transición. Posteriormente, la primera disolución que contiene metal de transición y la segunda disolución que contiene metal de transición se mezclan para permitir que se cambie gradualmente la razón de mezclado de la primera disolución que contiene metal de transición con respecto a la segunda disolución que contiene metal de transición desde el 100 % en volumen:0 % en volumen hasta el 0 % en volumen:100 % en volumen, y, simultáneamente, se añaden una disolución que contiene catión amonio y una disolución acuosa básica de modo que un precursor de material activo de electrodo positivo tenga un
55 gradiente de concentración en el que la concentración de al menos uno de níquel, cobalto, manganeso y aluminio se cambia gradualmente desde el centro de la partícula hasta la superficie de la misma.

Además, puede prepararse un precursor de material activo de electrodo positivo con estructura de núcleo-cubierta que tiene una porción central compuesta por una primera disolución de metal de transición y una porción de superficie compuesta por una segunda disolución de metal de transición mediante la adición de la primera disolución de metal de transición, una disolución que contiene catión amonio y una disolución acuosa básica para formar la porción central y, posteriormente, mediante la adición de la segunda disolución de metal de transición, una disolución que contiene catión amonio y una disolución acuosa básica para formar la porción de superficie.
60

65 La disolución que contiene catión amonio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en

NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ y NH_4CO_3 . En este caso, como disolvente puede usarse agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (específicamente alcohol, etc.) que puede mezclarse uniformemente con el agua.

- 5 La disolución acuosa básica puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en NaOH , KOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y como disolvente puede usarse agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (específicamente alcohol, etc.), que puede mezclarse uniformemente con el agua.

10 En este caso, las cantidades de los óxidos de metal de transición incluidos en el material activo de electrodo positivo pueden controlarse dentro de intervalos específicos controlando las razones molares de los metales de transición incluidos en la primera disolución de metal de transición y/o la segunda disolución de metal de transición.

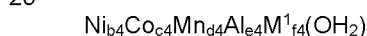
15 Puede prepararse un precursor de material activo de electrodo positivo que tiene una porción central con una composición promedio representada por la siguiente fórmula 3 y una porción de superficie con una composición promedio representada por la siguiente fórmula 4.

[Fórmula 3]



En la fórmula 3, $0,8 \leq b3 < 1,0$, $0 \leq c3 \leq 0,2$, $0 \leq d3 \leq 0,1$, $0 \leq e3 \leq 0,05$ y $0 \leq f3 \leq 0,05$, y M^1 incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mg , Ti , Zr , Nb y W .

[Fórmula 4]



En la fórmula 4, $0,6 \leq b4 \leq 0,95$, $0 \leq c4 \leq 0,2$, $0 \leq d4 \leq 0,1$, $0 \leq e4 \leq 0,05$ y $0 \leq f4 \leq 0,05$, y M^1 incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mg , Ti , Zr , Nb y W .

30 Posteriormente, se mezclan el precursor de material activo de electrodo positivo y una fuente de litio y se sinterizan para preparar un óxido de litio-metal de transición (etapa 2).

35 La fuente de litio no está particularmente limitada siempre que sea un compuesto que incluya una fuente de litio, pero preferiblemente puede usarse al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de litio (Li_2CO_3), hidróxido de litio (LiOH), LiNO_3 , CH_3COOLi y $\text{Li}_2(\text{COO})_2$.

40 La cantidad de la fuente de litio usada puede determinarse según las cantidades de litio y metal en el material activo de electrodo positivo finalmente preparado, y, específicamente, la fuente de litio puede usarse en una cantidad de manera que la razón molar (razón molar de litio/elemento metálico) de litio incluido en la fuente de litio con respecto al elemento de metal de transición incluido en el precursor de material activo de electrodo positivo sea de 0,9 o más, por ejemplo, de 1,0 a 1,20.

45 La sinterización puede realizarse en un intervalo de temperatura de 700 °C a 950 °C, preferiblemente de 700 °C a 900 °C y más preferiblemente de 750 °C a 900 °C. Dado que la sinterización se realiza en el intervalo de temperatura anterior, puede obtenerse una alta cristalinidad al tiempo que se mantiene el gradiente de concentración del níquel y, por tanto, puede prepararse un material activo de electrodo positivo que tiene una estabilidad estructural mejorada.

50 Además, el método puede incluir además una etapa de lavar el óxido de litio-metal de transición con una disolución con un pH de 9 a 11 a una temperatura de -10 °C a 15 °C y secar el óxido de litio-metal de transición lavado en una atmósfera inerte, específicamente, una atmósfera de N_2 en la que se eliminan el O_2 y/o el CO_2 , una atmósfera de Ar o una atmósfera de vacío. Puede impedirse la disolución del litio en una estructura cristalina de material activo de electrodo positivo y pueden retirarse eficazmente los subproductos de litio presentes sobre la superficie del material activo de electrodo positivo mediante el procedimiento de lavado y secado.

55 Después del lavado, el método puede incluir además realizar un tratamiento térmico en una atmósfera de oxígeno a de 500 °C a 750 °C. En un caso en el que el tratamiento térmico se realice además en las condiciones anteriores, se induce la recristalización de la superficie de modo que puede lograrse un efecto de supresión de la regeneración de los subproductos de litio sobre la superficie del material activo de electrodo positivo.

60 Además, el método puede incluir además una etapa de formar una capa de recubrimiento que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B , Si , W y Nb .

65 Específicamente, como método de formación de la capa de recubrimiento sobre el material activo de electrodo positivo puede usarse cualquier método sin particular limitación siempre que sea un método de formación de una capa de recubrimiento sobre una superficie de un material activo, y, por ejemplo, después de que el material activo

de electrodo positivo se trate en su superficie con una composición, que se prepara dispersando el elemento de recubrimiento en un disolvente, usando un método de recubrimiento en suspensión convencional tal como recubrimiento, inmersión y pulverización, puede formarse la capa de recubrimiento sobre la superficie del material activo de electrodo positivo realizando un tratamiento térmico.

Como disolvente capaz de dispersar el metal para la formación de la capa de recubrimiento, puede usarse al menos una mezcla seleccionada del grupo que consiste en agua, alcohol que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, dimetilsulfóxido (DMSO), N-metilpirrolidona, acetona y una combinación de los mismos.

El disolvente para la formación de la capa de recubrimiento puede mostrar una aplicabilidad apropiada, y puede incluirse en una cantidad de manera que se elimine fácilmente durante el tratamiento térmico posterior.

Además, el tratamiento térmico para la formación de la capa de recubrimiento puede realizarse en un intervalo de temperatura en el que pueda eliminarse el disolvente incluido en la composición, y puede realizarse específicamente en un intervalo de temperatura de 150 °C a 500 °C, por ejemplo, de 250 °C a 450 °C. En un caso en el que la temperatura de tratamiento térmico sea menor de 150 °C, existe la preocupación de que pueden producirse una reacción secundaria provocada por el disolvente residual y la degradación resultante de las características de la batería, y, en un caso en el que la temperatura de tratamiento térmico sea mayor de 500 °C, existe la preocupación de que puede producirse una reacción secundaria provocada por el calor a alta temperatura.

Además, se proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención. Específicamente, se proporciona el electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye un colector de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de electrodo positivo, en el que la capa de material activo de electrodo positivo incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención.

En este caso, dado que el material activo de electrodo positivo es el mismo tal como se describió anteriormente, se omitirán descripciones detalladas del mismo y, a continuación, sólo se describirán en detalle las configuraciones restantes.

El colector de electrodo positivo puede incluir un metal con alta conductividad, en el que el colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que se una fácilmente a la capa de material activo de electrodo positivo, pero no sea reactivo en un intervalo de tensión de la batería. Por ejemplo, como colector de electrodo positivo puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata en su superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similar. Además, el colector de electrodo positivo normalmente puede tener un grosor de 3 µm a 500 µm, y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir selectivamente un agente conductor, un aglutinante y un dispersante, si es necesario, además del material activo de electrodo positivo anterior.

En este caso, el material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, por ejemplo, del 85 % en peso al 98,5 % en peso, basada en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando el material activo de electrodo positivo se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, pueden obtenerse excelentes características de capacidad.

El agente conductor se usa para dotar de conductividad al electrodo, en el que puede usarse cualquier agente conductor sin particular limitación siempre que tenga una conductividad electrónica adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Ejemplos específicos del agente conductor pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial; materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico y fibras de carbono; polvo o fibras de metal tal como cobre, níquel, aluminio y plata; tubos conductores tales como nanotubos de carbono; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El agente conductor puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 15 % en peso basada en el peso total de la capa de material activo 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), un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un

caucho fluorado, poli(ácido acrílico) y un polímero que tiene el hidrógeno del mismo sustituido por litio (Li), sodio (Na) o calcio (Ca), 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 0,1 % en peso al 15 % en peso basada en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El dispersante puede incluir un dispersante acuoso o un dispersante orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona.

El electrodo positivo puede prepararse según un método típico de preparación de un electrodo positivo, excepto porque se usa el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente. Específicamente, con una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo, que se prepara disolviendo o dispersando el material activo de electrodo positivo así como selectivamente el aglutinante, el agente conductor y el dispersante, si es necesario, en un disolvente, se recubre el colector de electrodo positivo, y luego puede prepararse el electrodo positivo secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto.

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

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

Además, en la presente invención, puede prepararse 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 para estar orientado hacia el electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito.

Dado que la batería secundaria de litio incluye el material activo de electrodo positivo preparado anteriormente, la batería secundaria de litio puede ser una batería secundaria que tiene una eficiencia de carga y descarga mejorada en la que la eficiencia de carga y descarga es del 90 % o más, por ejemplo, del 90 % al 96 %, cuando la batería secundaria se carga a 4,25 V a de 0,1 C a 0,005 C en un modo de carga de corriente constante (CC)-tensión constante (CV) a 25 °C y se descarga a 0,1 C hasta 2,5 V, y la eficiencia de carga y descarga es del 95 % o más, por ejemplo, del 95 % al 100 %, cuando la batería secundaria se descarga a una CV durante 5 horas después de que la batería secundaria se cargue a 4,25 V a de 0,1 C a 0,005 C en un modo de carga de CC-CV a 25 °C y se descargue a una CC de 0,1 C hasta 2,5 V.

Dado que el electrodo positivo es el mismo tal como se describió anteriormente, se omitirán descripciones detalladas del mismo y, a continuación, sólo se describirán en detalle las configuraciones restantes.

Además, la batería secundaria de litio puede incluir además selectivamente un recipiente de batería que alberga un conjunto de electrodo 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 material activo 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, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable que se trata en su superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similar, y una aleación de aluminio-cadmio. Además, el colector de electrodo negativo normalmente puede tener un grosor de 3 µm a 500 µm, y, de manera similar al colector de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión de un material activo de electrodo negativo. El colector de electrodo negativo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

La capa de material activo de electrodo negativo incluye selectivamente un aglutinante y un agente conductor además del material activo de electrodo negativo.

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

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basada en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el agente conductor, el material activo y el colector de corriente, en el que el aglutinante normalmente se añade en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso basada en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vínlíco), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de nitrilo-butadieno, un caucho fluorado y diversos copolímeros de los mismos.

El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, en el que el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, por ejemplo, del 5 % en peso o menos, basada en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo metálico tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

Por ejemplo, la capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse recubriendo el colector de electrodo negativo con una composición para formar un electrodo negativo, que se prepara disolviendo o dispersando selectivamente el aglutinante y el agente conductor así como el material activo de electrodo negativo en un disolvente, y secando el colector de 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 de electrodo negativo.

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

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

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

Como disolvente orgánico puede usarse cualquier disolvente orgánico sin particular limitación siempre que pueda

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

La sal de litio puede usarse sin particular limitación siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar los iones de litio usados en la batería secundaria de litio. Específicamente, un anión de la sal de litio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- y $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$; y como sal de litio puede usarse $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiCl$, LiI o $LiB(C_2O_4)_2$. La sal de litio puede usarse en un intervalo de concentración de 0,1 M a 2,0 M. En un caso en el que la concentración de la sal de litio se incluya dentro del intervalo anterior, dado que el electrolito puede tener una conductividad y una viscosidad apropiadas, puede obtenerse un excelente rendimiento del electrolito y los iones de litio pueden moverse eficazmente.

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

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

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

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

La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero puede usarse un tipo cilíndrico que usa una lata, un tipo prismático, un tipo bolsa o un tipo botón.

La batería secundaria de litio según la presente invención no sólo puede usarse en una celda de batería que se usa como fuente de alimentación de un dispositivo pequeño, sino que también puede usarse como celda unitaria en un módulo de batería de tamaño mediano y grande que incluye una pluralidad de celdas de batería.

Ejemplos del dispositivo de tamaño mediano y grande pueden ser un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable y un sistema de almacenamiento de energía, pero la presente invención no se limita a los mismos.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle la presente invención según ejemplos específicos. Sin embargo, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones de ejemplo se proporcionan de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa y transmita plenamente el alcance de la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso y nitrato de aluminio en agua destilada en cantidades de manera que la razón molar de níquel:cobalto:manganeso:aluminio fuera de 92:5:2:1 para preparar una primera disolución que contiene metal de transición con una concentración de 2 M.

Además, se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso y nitrato de aluminio en agua destilada en cantidades de manera que la razón molar de níquel:cobalto:manganeso:aluminio fuera de 70:23:2:5 para preparar una segunda disolución que contiene metal de transición con una concentración de 2 M.

Un recipiente que contenía la primera disolución que contiene metal de transición y un recipiente que contenía la segunda disolución que contiene metal de transición se conectaron respectivamente a un reactor de tipo discontinuo de 4 l ajustado a 60 °C. Además, se prepararon una disolución de NaOH 4 M y una disolución acuosa de NH₄OH al 12 % y se conectaron al reactor de tipo discontinuo, respectivamente. Se colocaron 2,5 l de agua desionizada en el reactor, luego se purgó el reactor con gas de nitrógeno a una velocidad de 1 l/min para eliminar el oxígeno disuelto en el agua y se creó una atmósfera no oxidante en el reactor.

Después de eso, se mezclaron la primera disolución que contiene metal de transición y la segunda disolución que contiene metal de transición mientras se cambiaba la razón de la primera disolución que contiene metal de transición y la segunda disolución que contiene metal de transición desde el 100 % en volumen:0 % en volumen hasta el 0 % en volumen:100 % en volumen y se añadían continuamente al reactor a una velocidad de 180 ml/min. Además, se añadieron respectivamente la disolución acuosa de NaOH y la disolución acuosa de NH₄OH a velocidades de 180 ml/min y 40 ml/min y se sometieron a una reacción de coprecipitación durante 24 horas para precipitar las partículas de un hidróxido de metal de transición. Las partículas precipitadas del hidróxido de metal de transición se separaron, se lavaron y luego se secaron en un horno a 115 °C durante 12 horas para preparar un precursor para un material activo de electrodo positivo con un gradiente de concentración que cambia gradualmente desde el centro de la partícula hasta la superficie de la misma, en el que una composición promedio de una porción central era Ni_{0,92}Co_{0,05}Mn_{0,02}Al_{0,01}(OH)₂ y una composición promedio de una porción de superficie era Ni_{0,70}Co_{0,23}Mn_{0,02}Al_{0,05}(OH)₂.

Se mezclaron el precursor de material activo de electrodo positivo preparado anteriormente y LiOH de modo que la razón molar de litio (Li):metal (Me) fuera de 1,07:1 y se sinterizó la mezcla a 820 °C durante 10 horas en una atmósfera de oxígeno. Posteriormente, se lavaron las partículas sinterizadas con una disolución acuosa a 10 °C durante 30 minutos. En este caso, se preparó un material activo de electrodo positivo con una composición promedio total de la partícula de LiNi_{0,86}Co_{0,10}Mn_{0,02}Al_{0,02}O₂.

[Preparación de electrodo positivo]

Se mezclaron el material activo de electrodo positivo preparado anteriormente, un agente conductor de negro de carbono y un aglutinante de poli(fluoruro de vinilideno) en una razón en peso de 95:2,5:2,5 en un disolvente de N-metilpirrolidona (NMP) para preparar una composición para formar un electrodo positivo. Se recubrió una hoja de aluminio de 20 μm de grosor con la composición para formar un electrodo positivo, se secó a 115 °C durante 2 horas y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

[Preparación de batería secundaria]

Después de apilar el electrodo positivo preparado anteriormente y una película delgada de litio, como electrodo negativo, con un separador de polietileno para preparar una batería de tipo botón mediante un método convencional, se inyectó una disolución de electrolito, en la que se disolvió LiPF₆ 1 M en un disolvente mixto en el que se mezclaron carbonato de etileno y carbonato de dietilo en una razón de 30:70, para preparar una batería secundaria de litio.

Ejemplo 2

Se usaron la primera disolución que contiene metal de transición y la segunda disolución que contiene metal de transición preparadas en el ejemplo 1. Específicamente, un recipiente que contenía la primera disolución que contiene metal de transición y un recipiente que contenía la segunda disolución que contiene metal de transición se conectaron a un reactor de tipo discontinuo. Además, se prepararon una disolución de NaOH 4 M y una disolución acuosa de NH₄OH al 12 % y se conectaron al reactor de tipo discontinuo, respectivamente. Se colocaron 2,5 l de agua desionizada en el reactor, luego se purgó el reactor con gas de nitrógeno a una velocidad de 1 l/min para eliminar el oxígeno disuelto en el agua y se creó una atmósfera no oxidante en el reactor.

Después de eso, se añadieron respectivamente la primera disolución que contiene metal de transición, la disolución

de NaOH y la disolución acuosa de NH_4OH a velocidades de 180 ml/min, 180 ml/min y 20 ml/min al reactor y se hicieron reaccionar durante 18 horas para formar una porción central de un material activo de electrodo positivo.

Posteriormente, se añadieron respectivamente la segunda disolución que contiene metal de transición, la disolución de NaOH y la disolución acuosa de NH_4OH a velocidades de 180 ml/min, 180 ml/min y 20 ml/min al reactor y se hicieron reaccionar durante 6 horas para formar un material activo de electrodo positivo con una composición promedio total de $\text{LiNi}_{0,86}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,02}\text{Al}_{0,02}\text{O}_2$, en el que el volumen de la porción central era del 75 % y el volumen de una porción de superficie era del 25 %.

Se prepararon el material activo de electrodo positivo, un electrodo positivo y una batería secundaria de litio que incluía el electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el precursor preparado anteriormente.

Ejemplo 3

Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque, después de lavar el material activo de electrodo positivo preparado en el ejemplo 1 en una disolución acuosa a 10 °C durante 30 minutos, se añadió ácido bórico en una cantidad del 0,25 % en peso basada en 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo, se realizó un tratamiento térmico a 350 °C y se usó un material activo de electrodo positivo que tenía una capa de recubrimiento formada sobre la superficie del mismo.

Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso y nitrato de aluminio en agua destilada en cantidades de manera que la razón molar de níquel:cobalto:manganeso:aluminio fuera de 86:10:2:2 para preparar una disolución que contiene metal de transición con una concentración de 2 M. Se prepararon un electrodo positivo y una batería secundaria de litio que incluía el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se preparó un material activo de electrodo positivo representado por $\text{Li}_{1,07}\text{Ni}_{0,86}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,02}\text{Al}_{0,02}\text{O}_2$ usando la disolución que contiene metal de transición preparada anteriormente.

Ejemplo comparativo 2

Se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso y nitrato de aluminio en agua destilada en cantidades de manera que la razón molar de níquel:cobalto:manganeso:aluminio fuera de 90:2:5:3 para preparar una disolución con una concentración de 2 M como primera disolución que contiene metal de transición.

Se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso y nitrato de aluminio en agua destilada en cantidades de manera que la razón molar de níquel:cobalto:manganeso:aluminio fuera de 65:5:25:5 para preparar una disolución con una concentración de 2 M como segunda disolución que contiene metal de transición.

Se prepararon un material activo de electrodo positivo y un electrodo positivo y una batería secundaria de litio que incluían el material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron la primera disolución que contiene metal de transición y la segunda disolución que contiene metal de transición descritas anteriormente para preparar partículas de precursor, en las que una composición promedio de una porción central de la partícula era $\text{Ni}_{0,90}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{0,05}\text{Al}_{0,03}(\text{OH})_2$ y una composición promedio de una porción de superficie era $\text{Ni}_{0,65}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,25}\text{Al}_{0,05}(\text{OH})_2$, y el material activo de electrodo positivo con una composición promedio total de una partícula de material activo de electrodo positivo de $\text{LiNi}_{0,84}\text{Co}_{0,03}\text{Mn}_{0,10}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$.

Ejemplo experimental 1: Medición de la cantidad de subproductos de litio sobre la superficie de material activo de electrodo positivo

Se realizó una valoración del pH usando como medidor de pH un dispositivo pH Titrimo de Metrohm para medir la cantidad de subproductos de litio sobre cada superficie de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2. Específicamente, después de agitar 10 g de cada polvo de material activo de electrodo positivo y 100 ml de agua destilada, se realizó la valoración del pH mientras se añadía una disolución de HCl 0,1 N a la disolución. Se calculó la cantidad total de los subproductos de litio de cada material activo de electrodo positivo mediante la cantidad de HCl valorado y los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Cantidad total de subproductos de litio (% en peso)
Ejemplo 1	0,49

Ejemplo 2	0,43
Ejemplo 3	0,38
Ejemplo comparativo 1	0,51
Ejemplo comparativo 2	0,94

Haciendo referencia a la tabla 1, puede confirmarse que la cantidad de subproductos de litio presentes sobre cada superficie de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 fue menor del 0,5 % en peso. En cambio, la cantidad de subproductos de litio de cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos comparativos 1 y 2 fue mayor del 0,5 % en peso, y, particularmente, en un caso en el que la razón molar de Ni/Co y/o la razón molar de Ni/Mn de la porción central y la porción de superficie del material activo de electrodo positivo se encontraban fuera de los intervalos de la presente invención como en el ejemplo comparativo 2, puede confirmarse que se aumentó particularmente la cantidad de subproductos de litio.

Ejemplo experimental 2: Eficiencia de carga y descarga

Las baterías de tipo botón preparadas respectivamente en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se cargaron a 4,25 V a de 0,1 C a 0,005 C en un modo de carga de corriente constante (CC)-tensión constante (CV) a 25 °C y se descargaron a 0,1 C hasta 2,5 V para medir la eficiencia primaria, y, después de que las baterías de tipo botón se cargaran a 4,25 V a de 0,1 C a 0,005 C en un modo de carga de CC-CV a 25 °C y se descargaran a una CC de 0,1 C hasta 2,5 V, las baterías de tipo botón se descargaron a una CV durante 5 horas para medir la eficiencia secundaria. Los resultados de las mismas se presentan en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Eficiencia primaria (%)	Eficiencia secundaria (%)
Ejemplo 1	93,8	98,7
Ejemplo 2	92,4	98,1
Ejemplo 3	94,6	99,2
Ejemplo comparativo 1	89,1	94,7
Ejemplo comparativo 2	82,1	90,6

Tal como se ilustra en la tabla 2, cada una de las baterías de tipo botón preparadas en los ejemplos 1 a 3 mostraron una eficiencia primaria del 92 % o más, pero cada una de las baterías de tipo botón preparadas en los ejemplos comparativos 1 y 2 mostraron una eficiencia primaria de menos del 90 %. Además, puede confirmarse que cada una de las baterías de tipo botón preparadas en los ejemplos 1 a 3 mostraron una eficiencia secundaria del 98 % o más, pero cada una de las baterías de tipo botón preparadas en los ejemplos comparativos 1 y 2 mostraron una eficiencia secundaria de menos del 95 %.

Por tanto, puede confirmarse que, con respecto a las baterías de tipo botón preparadas en los ejemplos 1 a 3, ambas eficiencias según cada condición de descarga fueron mejores que las de las baterías de tipo botón preparadas en los ejemplos comparativos 1 y 2.

Ejemplo experimental 3: Características de vida útil

Las baterías de tipo botón preparadas respectivamente en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se cargaron a una tasa de 0,5 C hasta 4,25 V en un termostato a 45 °C y luego se descargaron a una tasa de 0,5 C hasta 3,0 V. Después de repetir este ciclo 50 veces, la capacidad después de 50 ciclos de carga y descarga con respecto a la capacidad inicial se definió como características de vida útil, y los resultados de las mismas se presentan en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Características de vida útil después de 50 ciclos de carga y descarga a 45 °C (%)
Ejemplo 1	94,5
Ejemplo 2	93,4
Ejemplo 3	95,7
Ejemplo comparativo 1	92,1

Ejemplo comparativo 2	88,8
-----------------------	------

5 Tal como se ilustra en la tabla 3, puede confirmarse que cada una de las baterías de tipo botón preparadas en los ejemplos 1 a 3 mostraron características de vida útil después de 50 ciclos de carga y descarga a alta temperatura del 93 % o más. En cambio, con respecto a las baterías de tipo botón preparadas en los ejemplos comparativos 1 y 2, las características de vida útil después de la carga y descarga en las mismas condiciones fueron del 92,1 % y del 88,8 %, respectivamente, en las que puede confirmarse que las características de vida útil fueron inferiores a las de las baterías de tipo botón preparadas en los ejemplos 1 a 3.

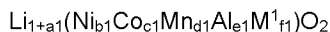
REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo positivo que comprende:

una porción central que incluye un primer óxido de litio-metal de transición con una composición promedio representada por la fórmula 1; y

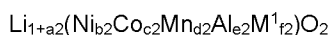
una porción de superficie que incluye un segundo óxido de litio-metal de transición con una composición promedio representada por la fórmula 2:

[Fórmula 1]



en el que, en la fórmula 1, $-0,1 \leq a1 \leq 0,2$, $0,8 \leq b1 \leq 1,0$, $0 < c1 \leq 0,2$, $0 < d1 \leq 0,1$, $0 < e1 \leq 0,05$, $0 \leq f1 \leq 0,05$, $b1/c1 \leq 20$ y $b1/d1 \geq 30$, y M^1 comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en magnesio (Mg), titanio (Ti), zirconio (Zr), niobio (Nb) y tungsteno (W), y

[Fórmula 2]



en el que, en la fórmula 2, $-0,1 \leq a2 \leq 0,2$, $0,6 \leq b2 \leq 0,95$, $0 < c2 \leq 0,2$, $0 < d2 \leq 0,1$, $0 < e2 \leq 0,05$, $0 \leq f2 \leq 0,05$, $b2/c2 \leq 5$ y $b2/d2 \geq 30$, y M^1 comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ti, Zr, Nb y W.

2. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo positivo tiene la porción central, una región correspondiente a del 50 % en volumen al 95 % en volumen del volumen total de una partícula desde el centro de la partícula y la porción de superficie ubicada en una superficie exterior de la porción central.

3. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, que comprende además una estructura en gradiente de concentración en la que una concentración de al menos un elemento metálico incluido en el material activo de electrodo positivo se cambia gradualmente desde el centro de una partícula hasta una superficie de la partícula.

4. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, que comprende además una capa de recubrimiento que se forma sobre una superficie del material activo de electrodo positivo y comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en boro, silicio, tungsteno y niobio.

5. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que la cantidad de subproductos de litio presentes sobre una superficie del material activo de electrodo positivo está en un intervalo de 0,2 partes en peso a 0,8 partes en peso basada en 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo.

6. Método de preparación de un material activo de electrodo positivo, comprendiendo el método:

preparar un precursor de material activo de electrodo positivo que incluye níquel, cobalto, manganeso y aluminio, pero tiene composiciones diferentes de una porción central y una porción de superficie; y

mezclar el precursor de material activo de electrodo positivo y una fuente de litio y sinterizar la mezcla para formar un óxido de litio-metal de transición,

en el que el óxido de litio-metal de transición comprende una porción central con una composición promedio representada por la fórmula 1 y una porción de superficie con una composición promedio representada por la fórmula 2:

[Fórmula 1]



en el que, en la fórmula 1, $-0,1 \leq a1 \leq 0,2$, $0,8 \leq b1 \leq 1,0$, $0 < c1 \leq 0,2$, $0 < d1 \leq 0,1$, $0 < e1 \leq 0,05$, $0 \leq f1 \leq 0,05$, $b1/c1 \leq 20$ y $b1/d1 \geq 30$, y M^1 comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en magnesio (Mg), titanio (Ti), zirconio (Zr), niobio (Nb) y tungsteno (W), y

[Fórmula 2]



en el que, en la fórmula 2, $-0,1 \leq a_2 \leq 0,2$, $0,6 \leq b_2 \leq 0,95$, $0 < c_2 \leq 0,2$, $0 < d_2 \leq 0,1$, $0 < e_2 \leq 0,05$, $0 \leq f_2 \leq 0,05$, $b_2/c_2 \leq 5$ y $b_2/d_2 \geq 30$, y M^1 comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ti, Zr, Nb y W.

7. Método según la reivindicación 6, que comprende además, después de lavar el óxido de litio-metal de transición con una disolución con un pH de 9 a 11 a una temperatura de -10°C a 15°C , secar el óxido de litio-metal de transición lavado en una atmósfera inerte y realizar un tratamiento térmico en una atmósfera de oxígeno a de 500°C a 750°C .

8. Electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el electrodo positivo:

un colector de electrodo positivo; y

una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de electrodo positivo,

en el que la capa de material activo de electrodo positivo comprende el material activo de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

9. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo según la reivindicación 8; un electrodo negativo; un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y un electrolito,

en la que la eficiencia de carga y descarga es del 90 % o más cuando la batería secundaria de litio se carga a $4,25\text{ V}$ a de $0,1\text{ C}$ a $0,005\text{ C}$ en un modo de carga de corriente constante (CC)-tensión constante (CV) a 25°C y se descarga a $0,1\text{ C}$ hasta $2,5\text{ V}$, y

la eficiencia de carga y descarga es del 95 % o más cuando la batería secundaria de litio se descarga a una CV durante 5 horas después de que la batería secundaria de litio se cargue a $4,25\text{ V}$ a de $0,1\text{ C}$ a $0,005\text{ C}$ en un modo de carga de CC-CV a 25°C y se descargue a una CC de $0,1\text{ C}$ hasta $2,5\text{ V}$.