

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 861**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

C01G 51/00 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2017** **PCT/KR2017/007599**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018** **WO18048085**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2017** **E 17848969 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023** **EP 3382780**

54 Título: **Material activo de electrodo positivo para pila secundaria de litio, que comprende óxido de litio de cobalto para alta tensión, y procedimiento para prepararlo**

30 Prioridad:

12.09.2016 KR 20160116951

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PARK, SUNG BIN;
PARK, YOUNG UK;
PARK, JI YOUNG;
LEE, BO RAM;
JO, CHI HO;
CHOI, YOUNG CHEOL;
HUR, HYUCK y
JUNG, WANG MO

74 Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

ES 2 972 861 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 pila secundaria de litio, que comprende óxido de litio de cobalto para alta tensión, y procedimiento para prepararlo

[Campo técnico]

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un material activo de electrodo positivo para una batería de litio recargable que incluye un óxido de cobalto de litio para un alto voltaje.

[Antecedentes]

A medida que el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles han ido en aumento, se ha producido un rápido incremento en la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía, por lo que se ha comercializado una batería de litio recargable de baterías secundarias con una alta densidad de energía y potencial de funcionamiento, un ciclo de vida largo y una baja tasa de descarga.

Además, se han llevado a cabo numerosas investigaciones sobre vehículos eléctricos e híbridos para sustituir a los vehículos que utilizan combustibles fósiles, como los vehículos de gasolina, diésel y similares, que se consideran los principales causantes de la contaminación atmosférica, ya que recientemente ha aumentado el interés por el medio ambiente. El vehículo eléctrico, el vehículo eléctrico híbrido y similares tienen principalmente como fuente de energía una batería secundaria de níquel-hidrógeno-metal, pero se han realizado activamente investigaciones sobre la utilización de una batería de litio recargable con una alta densidad de energía y descarga, y están entrando en la fase de comercialización.

Por ejemplo, una batería secundaria prismática y una batería secundaria de bolsa aplicable a un producto como un teléfono móvil con un grosor fino han sido muy solicitadas en cuanto a la forma de la batería, y una batería de litio recargable como una batería de iones de litio, una batería de polímero de iones de litio y similares con una alta densidad de energía, descarga, estabilidad de salida y similares es muy solicitada en cuanto al material.

En la actualidad, se utilizan LiCoO_2 , un sistema ternario (NMC/NCA), LiMnO_4 , LiFePO_4 y similares como material de electrodo positivo para la batería de litio recargable. Entre ellas, la LiCoO_2 tiene problemas en el sentido de que el cobalto es caro y tiene poca capacidad en el mismo voltaje en comparación con el sistema ternario, por lo que la cantidad de uso del sistema ternario y similares ha ido aumentando gradualmente para proporcionar una batería secundaria con mayor capacidad.

Sin embargo, hasta ahora se ha utilizado principalmente el LiCoO_2 , ya que posee excelentes propiedades, como una elevada densidad de compresión, y características electroquímicas, como una elevada característica de ciclo. Al mismo tiempo, el LiCoO_2 tiene problemas en cuanto a que una cantidad de corriente de carga y descarga es baja, de unos 150 mAh/g, y una estructura cristalina a un voltaje mayor o igual a 4,3 V es inestable para disminuir una característica de ciclo de vida.

En particular, cuando se aplica un alto voltaje para desarrollar una batería secundaria de alta capacidad, se aumenta la cantidad de Li para el LiCoO_2 , por lo que tiene problemas en cuanto a que surgen las posibilidades de desestabilizar una superficie y una estructura para generar un gas debido a una reacción lateral con la solución electrolítica, por lo que se deteriora la estabilidad, por ejemplo, la combustión o un fenómeno de hinchamiento, y se deterioran drásticamente las características de duración del ciclo.

Para resolver estos problemas, se suele utilizar el dopaje o recubrimiento de un metal como Al, Ti, Mg o Zr en la superficie del LiCoO_2 . Sin embargo, incluso en el caso de dopar el metal, puede generarse un cambio de fase y, además, en el caso de una capa de revestimiento que incluya el metal, puede interrumpir la transferencia de iones Li durante la carga y la descarga, lo que puede provocar el deterioro del rendimiento de la batería secundaria.

En consecuencia, se oxida/reduce de forma estable sólo hasta aproximadamente 4,45 V mediante el procedimiento convencional de dopaje/recubrimiento, por lo que se necesitan enfoques diferentes a los de la técnica convencional a una tensión mayor o igual a 4,5 V.

Por lo tanto, existe una gran necesidad de desarrollar un material activo positivo basado en óxido de cobalto de litio que pueda garantizar la estabilidad estructural sin deteriorar el rendimiento incluso a alto voltaje.

El documento EP 2 630 686 A1 describe una célula de iones de litio que tiene un ánodo basado en carbono y un cátodo de doble capa de materiales dopados. El ánodo es un material fibroso de carbono autoestacionario y el cátodo es un óxido de cobalto de litio con dopaje dual de fórmula general $\text{LiM}_x\text{N}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0,01=x$, $y=0,2$) donde M es un catión divalente de metal alcalinotérreo y N es un catión divalente de metal de transición.

ZHIGUO WANG ET AL divulga "Improving the cycling stability of LiCoO_2 at 4.5V through co-modification by Mg doping

and zirconium oxyfluoride coating", CERAMICS INTERNATIONAL, vol. 41, n.º 1, 1 de septiembre de 2014 (2014-09-01), páginas 469-474.

El documento EP 3 352 263 A1 describe un material activo de electrodo positivo que incluye óxido de metal de transición de litio para una batería secundaria de litio, en la que el óxido de metal de transición de litio incluye un dopante que difunde desde la superficie de la partícula de óxido de metal de transición de litio, y el dopante se distribuye con un gradiente de concentración desde el centro de la partícula hacia la superficie de la misma.

R. THIRUNAKARAN ET AL describe "Synthesis and electrochemical characterization on dual-doped LiCOO₂ via green chemistry method for lithium rechargeable batteries", JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY. vol. 44, n.º 6, 6 de abril de 2014 (2014-04-06), páginas 709-718.

El documento US 2008/131780 A1 describe un procedimiento para producir un óxido compuesto que contiene litio para un electrodo positivo de una pila secundaria de litio.

[Problema técnico]

La presente invención pretende resolver los problemas anteriormente descritos del arte convencional y los problemas técnicos requeridos desde el pasado.

Mediante la repetición de estudios en profundidad y diversos experimentos, los inventores de la presente solicitud confirmaron que cuando las partículas de óxido de cobalto de litio incluyen un determinado elemento como dopante, en una estructura cristalina donde se apilan repetidamente capas de óxido metálico (capas MO) que incluyen metales y oxígeno y capas reversibles de litio, el dopante y/o los iones de litio se desplazan de sitios octaédricos a sitios tetraédricos en el momento de la carga, formando así una trampa de litio y/o una estructura de mancuerna de litio, que se describirá más adelante, se exhibe un efecto deseable, y completó la presente invención.

[Solución técnica]

Los problemas anteriores se resuelven según la reivindicación 1. Otras realizaciones resultan de las subreivindicaciones.

En detalle, la presente invención está relacionada con un procedimiento de fabricación de partículas de óxido de cobalto de litio de un material activo positivo para una batería de litio recargable que comprende partículas de óxido de cobalto de litio,

donde las partículas de óxido de cobalto de litio comprenden al menos uno de los dopantes seleccionados entre Mg y Zr, y el Zr se incluye principalmente en la masa externa y el Mg en la masa interna; las partículas de óxido de cobalto de litio tienen una estructura cristalina en la que se apilan repetidamente capas de óxido metálico (capas MO) que incluyen metales y oxígeno y capas reversibles de litio en las que los iones de litio se mueven reversiblemente en el momento de la carga y la descarga, y el dopante y/o los iones de litio se desplazan de sitios octaédricos a sitios tetraédricos en el momento de la carga en una red configurada por átomos de oxígeno de las capas MO adyacentes entre sí, formando así una trampa de litio y/o una estructura de mancuerna de litio y proporcionando una estabilidad estructural que significa una retención de la capacidad superior o igual al 90% después de 30 ciclos a 45 °C bajo una tensión de 4,5 V frente a Li/Li⁺, comprendiendo el procedimiento:

- (a) mezclar un precursor de cobalto, un precursor de litio y un primer precursor de dopaje y, a continuación, cocer los mismos para sintetizar las primeras partículas de dopaje;
- (b) recubrir un segundo precursor de dopaje sobre una superficie de las primeras partículas de dopaje; y (c) tratar térmicamente las primeras partículas de dopaje recubiertas para sintetizar las segundas partículas de dopaje, que son partículas de óxido de cobalto de litio;

donde la cocción del proceso (a) se realiza a entre 900 °C y 1100 °C durante entre 8 horas y 12 horas; y el tratamiento térmico del proceso (c) se realiza a entre 700 °C y 900 °C durante entre 1 hora a 6 horas.

El material activo de electrodo positivo para una batería recargable de litio que incluye las partículas de óxido de cobalto de litio que pueden prepararse por el procedimiento según la presente invención incluye partículas de óxido de cobalto de litio que incluyen al menos una seleccionada de entre Mg, y Zr como dopante;

las partículas de óxido de cobalto de litio tienen una estructura cristalina en la que se apilan repetidamente capas de óxido metálico (capas MO) que incluyen metales y oxígeno y capas de litio reversibles en las que los iones de litio se mueven reversiblemente en el momento de la carga y la descarga; y el dopante y/o los iones de litio se desplazan de sitios octaédricos a sitios tetraédricos en el momento de la carga en una red configurada por átomos de oxígeno de las capas de MO adyacentes entre sí, formando así una trampa

de litio y/o una estructura de mancuerna de litio.

Generalmente, cuando el óxido de cobalto de litio se utiliza como material activo positivo a alto voltaje, causa problemas en el sentido de que la estructura cristalina se vuelve defectuosa al tiempo que se libera una gran cantidad de iones de litio de las partículas de óxido de cobalto de litio, de tal forma que la estructura cristalina desestabilizada se colapsa para deteriorar la reversibilidad. Además, en un estado en el que se libera el ion litio, cuando los iones Co^{3+} o Co^{4+} presentes en la superficie de la partícula de óxido de cobalto de litio son reducidos por una solución electrolítica, el oxígeno se desprende de la estructura cristalina para acelerar el colapso estructural.

Por consiguiente, para utilizar de forma estable el óxido de cobalto de litio bajo un voltaje elevado, aunque se emita una gran cantidad de iones de litio, debe suprimirse la reacción lateral de los iones de Co y la solución electrolítica, al tiempo que se mantiene de forma estable la estructura cristalina del mismo.

Por lo tanto, en la presente invención, las partículas de óxido de cobalto de litio incluyen un dopante de Mg y/o Zr en una estructura en la que las capas de MO y las capas reversibles de litio se apilan repetidamente, y cuando el dopante y/o los iones de litio pasan de los sitios octaédricos a los sitios tetraédricos en el momento de la carga, formando así una trampa de litio y/o una estructura de mancuerna de litio, se produce una fuerza repulsiva entre los metales de la capa de MO, los iones de litio del sitio tetraédrico y los dopantes para suprimir un fenómeno en el que las capas de MO se deslizan relativamente, impidiendo así eficazmente el cambio estructural.

La estructura trampa de litio es una estructura en la que los iones de litio están dispuestos en sitios tetraédricos en el momento de la carga, en una red configurada por átomos de oxígeno de la primera capa de MO y la segunda capa de MO adyacentes entre sí, y en este caso, se produce una fuerza de repulsión en dirección vertical entre los cationes metálicos de la segunda capa de MO, los iones de litio del sitio tetraédrico y un dopante de la primera capa de MO, para funcionar como una especie de tapón cuando la capa de MO se desliza en dirección horizontal, suprimiendo así el cambio estructural.

Del mismo modo, la estructura de mancuerna de litio es una estructura en la que los iones de litio entre la primera capa de MO y la segunda capa de MO se encuentran en un sitio tetraédrico en el momento de la carga, y los dopantes entre la segunda capa de MO y la tercera capa de MO se encuentran en el sitio tetraédrico, donde los iones de litio y el dopante están simétricamente posicionados en un centro de la segunda capa de MO en una red configurada por átomos de oxígeno de la primera capa de MO mutuamente adyacente, segunda capa de MO, y tercera capa de MO, y se produce una fuerza de repulsión en dirección vertical entre los iones de litio en el sitio tetraédrico entre la primera capa de MO y la segunda capa de MO, los cationes metálicos de la segunda capa de MO, y los dopantes en el lado tetraédrico entre la segunda capa de MO y la tercera capa de MO, de modo que funciona como una especie de tapón cuando la capa de MO se desliza en dirección horizontal, suprimiendo así el cambio de estructura.

Para comprender las estructuras, en las FIGS. 4 y 5 se muestran vistas esquemáticas de las mismas.

Refiriéndose a las FIGS. 4 y 5, el óxido de cobalto de litio tiene una estructura cristalina en la que se apilan repetidamente una capa de MO que incluye comúnmente un metal y oxígeno y una capa de litio reversible en la que los iones de litio se mueven reversiblemente en el momento de la carga y descarga.

Primero, para describir una estructura de la trampa de litio, con referencia a la vista desde la izquierda de la FIG. 4, junto con la FIG. 5, los iones de cobalto de una primera capa de MO y una segunda capa de MO y los iones de litio de una capa de litio están dispuestos en todos los sitios octaédricos en una región reticular que no incluye dopante en la estructura cristalina, pero en la región reticular en la que los iones de cobalto (Co) de la primera capa de MO se sustituyen por un dopante tal como Mg, Zr, etc., la estructura cristalina se modifica de modo que los iones de litio de la capa de litio situada entre la primera capa de MO y la segunda capa de MO y el dopante de la primera capa de MO se desplazan a sitios tetraédricos, lo que se denomina estructura trampa de litio. Al obtener la estructura, cuando se desliza en dirección horizontal en la estructura cristalina del óxido de cobalto de litio, los iones de litio de la capa de litio y los iones de Co de las capas de MO se disponen en una línea diagonal en una región que no incluye dopante, de modo que no se produce un aumento de la energía interna, pero en una región que incluye el dopante y forma la estructura de trampa de litio, los iones de litio de la capa de litio, los iones de Co de la segunda capa de MO y el dopante de la primera capa de MO están todos dispuestos en línea recta para generar una fuerza de repulsión entre ellos, acompañando así el aumento de la energía interna para mantener la estructura, y de este modo se evita el deslizamiento por las características de que un material debe existir en el estado más estable que tenga la energía interna más baja.

De forma similar, la estructura de mancuerna de litio mostrada en una vista derecha de la FIG. 4 tiene el mismo protocolo de formación fundamental que en la estructura de trampa de litio, pero los iones de litio entre la primera capa de MO y la segunda capa de MO y los dopantes entre la segunda capa de MO y la tercera capa de MO se desplazan a sitios tetraédricos, lo que significa una estructura en la que los iones de litio y los dopantes están dispuestos simétricamente entre sí en el centro de la segunda capa de MO.

En este caso, con el fin de describir claramente el sitio tetraédrico y el sitio octaédrico, la vista esquemática de los

mismos se muestra en la FIG. 1.

En referencia a la FIG. 1, el sitio tetraédrico (agujero) se refiere a un espacio formado en un centro de una agrupación de átomos cuando un solo átomo entra en contacto con tres átomos de una capa atómica dispuesta debajo del mismo, de modo que existen dos sitios tetraédricos por átomo cuando los átomos que tienen el mismo tamaño se colocan lo más cerca posible, y el sitio octaédrico (agujero) se refiere a un espacio formado en una agrupación de seis átomos para un octaedro que se forma cuando cada uno de los tres átomos para dos pares de triángulos contactan con un ángulo de alineación de 60 grados, donde el espacio es mayor que el sitio tetraédrico, y existe un sitio octaédrico por átomo cuando los átomos que tienen el mismo tamaño se disponen lo más cerca posible.

En consecuencia, tanto la estructura de mancuerna de litio como la estructura de trampa de litio pueden suprimir el cambio estructural generando la fuerza de repulsión entre los cationes metálicos, los dopantes y los iones de litio en dirección vertical, pero en el caso de la estructura de mancuerna de litio, se forma una estructura trampa no sólo entre la primera capa de MO y la segunda capa de MO, sino también entre la segunda capa de MO y la tercera capa de MO, a diferencia de la estructura trampa de litio, por lo que es más preferible ya que proporciona efectos de estabilidad estructural mucho mejores que la estructura trampa de litio generando la fuerza repulsiva entre la primera capa de MO y la segunda capa de MO.

El dopante, que podrá formar la trampa de litio o la estructura de mancuerna se podrá incluir de 0,001 % en peso a 1 % en peso en función de la cantidad de cobalto de la partícula de óxido de cobalto de litio, más específicamente, la cantidad del dopante se podrá incluir de 0,01 % en peso a 0,3 % en peso, específicamente, de 0,02 % en peso a 0,2 % en peso, y más específicamente, de 0,02 % en peso a 0,1 % en peso, para proporcionar un material activo con excelente capacidad y energía mejorando la estabilidad de tensión suficientemente alta y manteniendo también la alta cantidad de Co.

Cuando la cantidad de dopante es inferior a 0.001 % en peso que está fuera del rango, la relación del dopante en la partícula de material activo positivo es demasiado baja para obtener la estructura descrita, por lo que el efecto de mejorar la estabilidad estructural del material activo es casi nulo, y por otro lado, cuando es mayor que 1 % en peso, la relación del dopante en la partícula de material activo positivo es excesivamente alta, incluso causando deterioro de la transferencia de litio, por lo que tiene problemas en que la característica de salida se deteriora, y la capacidad global del material activo positivo es relativamente disminuida.

Mientras tanto, la estructura de trampa de litio y la estructura de mancuerna de litio pueden formarse de manera diferente dependiendo de un tipo de dopante predeterminado.

Además, el dopante incluye al menos uno seleccionado entre Mg y Zr, y puede formar una estructura trampa de litio.

La formación de la estructura según un tipo de dopante como el indicado anteriormente se describe con más detalle en el siguiente Ejemplo Experimental 1.

A partir de los resultados expuestos anteriormente, para mejorar aún más la estabilidad estructural del óxido de cobalto de litio, es más preferible que la partícula de óxido de cobalto de litio, según la presente invención, incluya al menos uno seleccionado de entre un grupo que consiste en Mg, Nb, Zr y V como dopante, y más específicamente, el dopante puede ser Mg y/o Zr.

Mientras tanto, en el material activo positivo para una célula de batería secundaria según la presente invención, cuando r se refiere a un radio medio de la partícula de óxido de cobalto de litio, la concentración de dopante de una masa exterior de una superficie de partícula hasta $0,9 \cdot r$ puede ser relativamente mayor que la concentración de dopante de un grueso interior desde $0,9 \cdot r$ hasta un centro de partícula.

En un ejemplo, el material activo positivo según la presente invención, puede incluir Mg como dopante incluido en la partícula de óxido de cobalto de litio, y la concentración de Mg de la masa externa puede ser relativamente mayor que la concentración de Mg en la masa interior.

En otro ejemplo, el material activo positivo, según la presente invención, puede incluir Mg y Zr como el dopante incluido en la partícula de óxido de cobalto de litio, donde Zr se incluye principalmente en la masa exterior, y Mg se incluye principalmente en la masa interior, y la concentración de Zr de la masa exterior es relativamente mayor que la concentración de Mg de la masa interior.

Así, cuando el material activo positivo para una batería secundaria, según la presente invención, se prepara por el procedimiento siguiente, cuando la concentración de dopante de la masa exterior de la superficie de la partícula del óxido de cobalto de litio a $0,9 \cdot r$ se forma relativamente más alta que la concentración de dopante de la masa interior de $0,9 \cdot r$ al centro de la partícula, una proporción adecuada de los dopantes incluidos en la masa exterior y en la masa interior puede evitar eficazmente el fenómeno de deslizamiento de las capas de MO en la superficie incluso bajo la condición de carga mayor o igual a 4,5 V, mejorando así aún más la estabilidad del material activo positivo.

A un voltaje alto, igual o superior a 4,5 V, casi no queda Li en la superficie del LiCoO_2 por lo que es muy fácil convertirlo a una fase O1. En consecuencia, la superficie debe reforzarse para evitar una transición de fase, por lo que es necesario establecer que la concentración de dopante en la masa interior sea superior a la concentración de dopante de la masa exterior.

5 Cuando el tamaño medio de partícula (D50) es demasiado pequeño, no es preferible puesto que es difícil fabricar una partícula, y la estructura cristalina según la presente invención puede ser incompleta, y por otro lado, cuando es demasiado grande, indeseablemente tiene una densidad de compresión pobre del electrodo que incluye partículas.

10 En consecuencia, la partícula de óxido de cobalto de litio según la presente invención puede tener un tamaño de partícula medio (D50) de 5 micrómetros a 25 micrómetros, en particular, de 10 micrómetros a 25 micrómetros, y más en particular, de 15 micrómetros a 20 micrómetros.

15 Además, puede incluir al menos un metal seleccionado del grupo formado por Ca, Al, Sb, Si y Zn y, más concretamente, al menos un metal seleccionado del grupo formado por Ca, Al y Sb, con el fin de estabilizar la estructura cristalina, además del dopante.

20 La partícula de óxido de cobalto de litio puede estar recubierta además por productos químicos protectores, donde los productos químicos protectores pueden ser al menos uno de los siguientes: un metal, un óxido, un fosfato y un fluoruro, y el metal puede ser al menos uno de los siguientes: Mg, Nb, Zr, Ti, Mo, V, Zn, Si y Al.

25 Las sustancias químicas protectoras pueden recubrirse sobre una partícula de óxido de cobalto de litio mediante reacción en solución, trituración mecánica, reacción sólida y similares, y pueden reducir la velocidad de reacción de un electrolito en el separador con la partícula de óxido de cobalto de litio durante la carga y descarga de una célula de batería, a fin de suprimir la expansión o la pérdida de capacidad causada por la reacción del recubrimiento activo del electrodo positivo.

30 En este caso, la cantidad de producto químico protector recubierto sobre la partícula de óxido de cobalto de litio puede ser de 0,02 % en peso a 0,8 % en peso, y el espesor puede ser de 30 nm a 250 nm. Cuando se incluye en menos de 0,02 % en peso o se forma en un espesor de menos de 30 nm, puede no obtener los efectos deseables, y cuando se incluye en más de 0,8 % en peso o se forma en un espesor de más de 250 nm, no es preferible puesto que se deterioran las características de salida de la batería.

35 Según los descubrimientos de los inventores de la presente invención, se confirma que la partícula de óxido de cobalto de litio según la presente invención tiene una excelente estabilidad química cuando la cantidad de los productos químicos protectores es de 0,02 % en peso a 0,6 % en peso, en particular, de 0,03 % en peso a 0,4 % en peso, y más en particular, de 0,04 % en peso a 0,1 % en peso.

40 Además, cuando los productos químicos protectores tienen un espesor de 30 nm a 200 nm, en particular, de 30 nm a 185 nm, y más particularmente, de 30 nm a 150 nm, se confirman las características de salida deseables.

La presente invención proporciona un procedimiento como el descrito anteriormente.

45 Es decir, la partícula de óxido de cobalto de litio según la presente invención se obtienen mediante dos procesos de dopaje realizados secuencialmente, y específicamente, la partícula de óxido de cobalto de litio según la presente invención se obtienen mediante procesos de mezclar una cantidad apropiada del primer precursor de dopaje en estado precursor y cocer el mismo para proporcionar una partícula de óxido de cobalto de litio sustituida con un dopante, recubrimiento de una sal que incluye una cantidad adecuada del dopante sobre una superficie de la primera partícula dopante para recubrir un segundo precursor dopante sobre la superficie de la primera partícula dopante, y posterior tratamiento térmico de la misma para proporcionar una segunda partícula dopante.

50 El procedimiento incluye mezclar un precursor de cobalto con un precursor de litio y un precursor dopante bajo atmósfera de aire y cocer primariamente el mismo, y a continuación recubrir un segundo precursor dopante y cocer secundariamente el mismo para sintetizar una partícula de óxido de cobalto de litio, por lo que puede mantener una mayor concentración de dopante en la superficie en comparación con el caso de mezclar el precursor de cobalto, el precursor de litio y el precursor dopante y cocer el mismo una única vez para sintetizar una partícula de óxido de cobalto de litio, e incluso puede sintetizarse en un estado en el que los dopantes se dispersan uniformemente incluso hasta el interior de la partícula, en comparación con el caso de sintetizarse una partícula de óxido de cobalto de litio no dopada para posteriormente recubrir el precursor dopante el cocerlo, de manera que es más preferible respecto a la impartición de los efectos deseables.

55 En este caso, el precursor de cobalto es un óxido de cobalto, y el tipo de óxido de cobalto utilizado en el procedimiento según la presente invención no está limitado, pero en particular, puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Co_3O_4 , CoCO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, y $\text{Co}(\text{OH})_2$.

60 Además, el precursor de litio no está limitado siempre que el compuesto incluya una fuente de litio, en particular, al

menos una seleccionada del grupo que consiste en Li_2CO_3 , LiOH , LiNO_3 , CH_3COOLi , y $\text{Li}_2(\text{COO})_2$.

El precursor de dopaje puede ser al menos uno seleccionado del grupo formado por un metal, un óxido metálico o una sal metálica para los dopantes, y el primer precursor de dopaje y el segundo precursor de dopaje están compuestos por un metal, un óxido metálico o una sal metálica que incluye al menos uno seleccionado independientemente del grupo formado por Mg y Zr. En un ejemplo específico, el primer precursor de dopaje y el segundo precursor de dopaje pueden ser iguales o diferentes.

Pero cuando el primer precursor de dopaje es el mismo que el segundo precursor de dopaje, puede mostrar excelentes resultados en ambos puntos de vista del efecto de dopaje interior y del efecto de dopaje superficial. En otras palabras, cuando la primera partícula de dopaje mejora particularmente la seguridad estructural, la segunda partícula de dopaje que incluye los mismos elementos que en la primera partícula de dopaje también puede proporcionar una excelente seguridad superficial. Por lo tanto, es más preferible que el caso de incluir diferentes dopantes.

Mientras tanto, una cantidad del dopante dopado a partir del segundo precursor de dopaje puede ser mayor o igual que la cantidad del dopante dopado a partir del primer precursor de dopaje.

En este caso, la primera partícula de dopaje generada a partir del primer precursor de dopaje se dispone principalmente en la masa interior de $0,9 \cdot r$ hasta el centro de la partícula, y la segunda partícula de dopaje generada a partir del segundo precursor de dopaje se dispone generalmente en la masa exterior de la superficie de la partícula hasta $0,9 \cdot r$, por lo que puede formarse de manera que la concentración de dopante de la masa exterior del óxido de cobalto de litio sea relativamente mayor que la concentración de dopante de la masa interior.

Como el cambio estructural del material de electrodo positivo estratificado, tal como un óxido de cobalto de litio a un voltaje alto mayor o igual a 4,5 V, se produce desde la superficie, la superficie de la partícula de óxido de cobalto de litio, que es la masa exterior, se forma a una concentración más alta que la masa interior para suprimir más fuertemente el cambio estructural de la superficie, proporcionando así efectos de mejora adicional de la estabilidad.

Mientras tanto, la cocción del proceso (a) se realiza a entre 900°C y 1100°C durante entre 8 horas y 12 horas, y el tratamiento térmico del proceso (c) se realiza a entre 700°C y 900°C durante 1 hora a 6 horas.

Cuando el proceso (a) y el proceso (c) se realizan fuera de los rangos, por ejemplo, se realizan a una temperatura excesivamente baja o durante un tiempo excesivamente corto, la estructura interior y la estructura superficial de la partícula de material activo positivo se forman de forma inestable y se dopan desfavorablemente, y por otro lado, cuando el proceso (a) y el proceso (c) se realizan fuera de los rangos, por ejemplo, se realizan a una temperatura excesivamente alta o durante un tiempo excesivamente largo, las características físicas y químicas del óxido basado en cobalto de litio para la partícula de material activo positivo se cambian, incluso causando desfavorablemente el deterioro del rendimiento.

La presente invención proporciona un electrodo positivo fabricado mediante el recubrimiento de una lechada que incluye el material activo positivo para una batería secundaria, un material conductor y un aglutinante sobre un colector de corriente.

El electrodo positivo puede fabricarse, por ejemplo, recubriendo una mezcla de electrodo positivo que incluya el material activo positivo, un material conductor y un aglutinante, sobre un colector de corriente de electrodo positivo, y secándolo, y si es necesario, la mezcla de electrodo positivo puede incluir además un relleno.

El colector de corriente del electrodo positivo se fabrica generalmente con un grosor de 3 a $500\ \mu\text{m}$, pero esto no está particularmente limitado siempre que no cause un cambio químico en la batería y tenga una alta conductividad, y por ejemplo, se puede utilizar uno seleccionado entre acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio y aluminio, o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, titanio o plata, y específicamente, se puede utilizar aluminio. El colector de corriente puede tener finas irregularidades formadas en una superficie del mismo para aumentar la fuerza adhesiva del material activo del cátodo, y posiblemente se utilicen diversas formas como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, espuma, un cuerpo de tela no tejida, y similares.

El material activo positivo puede incluir, por ejemplo, un compuesto estratificado, como un óxido de níquel de litio (LiNiO_2), o un compuesto sustituido por uno o más metales de transición; un óxido de manganeso de litio representado por una fórmula química $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (donde $x = 0$ a $0,33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 , etc.; un óxido de cobre de litio (Li_2CuO_2); un óxido de vanadio, como LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, etc.; un óxido de níquel de litio sedimentado con Ni representado por una fórmula química $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (donde $M = \text{Co}$, Mn , Al , Cu , Fe , Mg , B , o Ga , y $x = 0,01$ a $0,3$); un óxido compuesto de litio y manganeso representado por una fórmula química $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (donde $M = \text{Co}$, Ni , Fe , Cr , Zn o Ta , y $x = 0,01$ a $0,1$) o una fórmula química $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (donde $M = \text{Fe}$, Co , Ni , Cu o Zn); LiMn_2O_4 con Li de fórmula química parcialmente sustituido por iones de metales alcalinotérreos; un compuesto disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; etc., además de la partícula de óxido de cobalto de litio.

El material conductivo se añade generalmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso sobre el peso total de la mezcla,

incluido el material activo positivo. Dicho material conductor no está particularmente limitado siempre y cuando tenga conductividad sin causar un cambio químico en la batería, y ejemplos de ello pueden incluir: grafito, como grafito natural y grafito artificial; negro de carbón, como negro de carbón, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro de verano; fibras conductoras, como fibra de carbono y fibra metálica; polvos metálicos, como fluoruro de carbono, aluminio y polvo de níquel; barbas conductores, como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos metálicos conductores, como óxido de titanio; materiales conductores, como derivados del polifenileno; y similares.

El aglutinante incluido en el electrodo positivo es un componente que ayuda a la unión entre el material activo y el material conductor y a la unión con el colector de corriente, y se añade generalmente en una cantidad del 1 al 30% en peso sobre el peso total de la mezcla que incluye el material activo del cátodo. Ejemplos del aglutinante pueden incluir fluoruro de polivinilideno, alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, un caucho de flúor, diversos copolímeros y similares.

La presente invención también proporciona una pila secundaria caracterizada por incluir el electrodo positivo y el electrodo negativo, y una solución electrolítica. La batería secundaria no está particularmente limitada, pero ejemplos específicos de la misma incluyen una batería de litio recargable tal como una batería de iones de litio y una batería de polímero de iones de litio que tiene ventajas tales como alta densidad de energía, voltaje de descarga y estabilidad de salida.

Generalmente, la batería recargable de litio incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y una solución electrolítica no acuosa que contiene sales de litio.

A continuación se describen otros aspectos de la batería de litio recargable.

El electrodo negativo se fabrica recubriendo y secando el material activo negativo sobre el colector de corriente negativo y, opcionalmente, puede incluir además componentes como los descritos anteriormente, según sea necesario.

El colector de corriente negativo suele tener un grosor de 3 a 500 micrómetros. Tal colector de corriente negativo no está particularmente limitado mientras tenga conductividad sin causar un cambio químico en la batería, y por ejemplo, puede utilizarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o cobre, o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, al igual que el colector de corriente de electrodo positivo, la fuerza de unión del material activo negativo puede reforzarse formando finas irregularidades en la superficie del mismo, y pueden utilizarse diversas formas, como una película, una lámina, una hoja fina, redes, un cuerpo poroso, espuma y un cuerpo de tela no tejida.

El material del electrodo negativo puede incluir, por ejemplo, carbono, como un carbono duro y carbono a base de grafito; un óxido compuesto metálico, como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), y $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos de los Grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica, un halógeno; $0 \leq x \leq 1$, $1 \leq y \leq 3$, $1 \leq z \leq 8$) metal de litio; aleación de litio; aleación a base de silicio; aleación a base de estaño; óxidos metálicos, como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , o Bi_2O_5 ; un polímero conductor como poliacetileno; materiales basado en Li-Co-Ni y similares.

El separador se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se utiliza una fina película aislante que tiene una alta permeabilidad iónica y resistencia mecánica. El separador tiene un diámetro de poro generalmente de 0,01 a 10 μm , y un espesor de 5 a 300 μm . Para el separador se utiliza, por ejemplo, un polímero a base de olefinas como el polipropileno, que es químicamente resistente e hidrófobo, o similar, o una lámina o una tela no tejida formada por una fibra de vidrio, polietileno, o similar. En el caso en que se utilice como electrolito un electrolito sólido, como un polímero, el electrolito sólido puede servir también como separador.

La solución electrolítica no acuosa que contiene sal de litio está compuesta por una solución electrolítica no acuosa y una sal de litio. La solución electrolítica no acuosa puede incluir un disolvente orgánico no acuoso, un electrolito sólido orgánico, un electrolito sólido inorgánico, y similares, pero sin limitarse a ellos.

El disolvente orgánico no acuoso puede incluir, por ejemplo disolventes orgánicos apróticos, como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxi etano, tetrahidroxi franco, 2-me- tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster fosfórico, trimetoxi metano, derivados del dioxolano, sulfolano, sulfolano metílico, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados del carbonato de propileno, derivados del tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo.

El electrolito sólido orgánico puede incluir, por ejemplo, derivados de polietileno, derivados de óxido de polietileno, derivados de óxido de polipropileno, polímeros de éster de fosfato, poli lisina de agitación, sulfuro de poliéster, alcohol

polivinílico, polifluorovinilideno, polímeros que incluyen un grupo de disociación iónica, y similares.

El electrolito sólido inorgánico, puede incluir por ejemplo, los nitruros, haluros y sulfatos de litio Li, como Li_3N , LiI, Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, y similares,

La sal de litio es un material fácilmente soluble en el electrolito no acuoso, y por ejemplo, LiCl, LiBr, LiI, LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, 4 tetrafenil borato de litio e imida. y similares.

Además, a la solución electrolítica no acuosa, con el fin de mejorar las características de carga y descarga, la retardancia de llama y similares, por ejemplo, piridina, trietilfosfito, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glyme, hexafosfato de triamida, derivados de nitrobenzoceno, azufre, tintes de imina de quinona, oxazo-lidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, éter dialquílico de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxi etanol, tricloruro de aluminio y similares. En algunos casos, para impartir incombustibilidad, puede incluirse además un disolvente que contenga halógenos, como el tetracloruro de carbono y el trifluoruro de etileno, y para mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, puede incluirse además gas dióxido de carbono y FEC (carbonato de fluoroetileno), PRS (propeno sultona) y similares.

La presente invención proporciona un paquete de baterías que incluye la batería secundaria y un dispositivo que incluye el paquete de baterías, donde el paquete de baterías y el dispositivo son conocidos en el arte, por lo que las descripciones detalladas se omiten en la presente especificación.

El dispositivo puede ser, por ejemplo, un ordenador portátil, un netbook, una tableta, un teléfono móvil, un reproductor MP3, un dispositivo electrónico portátil, una herramienta eléctrica, un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido (HEV), un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV), una bicicleta eléctrica (E-bike), un scooter eléctrico (E-scooter), un carrito de golf eléctrico, o un sistema de almacenamiento de energía eléctrica, pero no se limita a ellos.

[Descripción de los dibujos]

[0085]

La FIG. 1 es una vista esquemática que muestra un sitio octaédrico o un sitio tetraédrico donde se dispone un dopante o un ion de litio.

La FIG. 2 es un gráfico que muestra la energía generada de una estructura de mancuerna de litio según el Ejemplo Experimental 1 de la presente invención.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra la energía generada de una estructura trampa de litio según el Ejemplo Experimental 1 de la presente invención.

La FIG. 4 es una vista esquemática que muestra una mancuerna de litio y una estructura de trampa de litio según una realización de la presente invención.

La FIG. 5 es una vista en sección lateral de un dopante o un ion de litio en un sitio octaédrico o tetraédrico según una realización de la presente invención.

La FIG. 6 es un gráfico que muestra la retención de capacidad de cada batería de los Ejemplos 1 y 2 según los ejemplos experimentales de la presente invención y un ejemplo comparativo en función de un número de ciclo.

[Modo de la invención]

En lo sucesivo, se describirán realizaciones ejemplares de la presente invención haciendo referencia a los dibujos, pero esto es para facilitar la comprensión de la presente invención, y el alcance de la presente invención no está limitado a los mismos.

<Ejemplo de preparación 1>

Se mezclaron 8,19 g de Co_3O_4 y 3,74 g de Li_2CO_3 y se cocieron en un horno a 1000 °C durante 10 horas para obtener un óxido de cobalto de litio.

<Ejemplo de preparación 2>

8,19 g of Co_3O_4 , 3,74 g de Li_2CO_3 , y 1000 ppm de Al (fuente de Al: Al_2O_3) se mezclaron y luego se cocieron en un horno a 1000 °C durante 10 horas para obtener un óxido de cobalto de litio en el que se dopó Al del óxido de cobalto de litio.

<Ejemplo de preparación 3>

Se obtuvo un óxido de cobalto de litio según el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Preparación 2, excepto que se utilizó Mg (fuente Mg: MgO) en lugar del Al en el ejemplo de preparación 2.

<Ejemplo de preparación 4>

Se obtuvo un óxido de cobalto de litio según el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Preparación 2, excepto que se utilizó Ti (fuente Ti: TiO_2) en lugar del Al en el ejemplo de preparación 2.

<Ejemplo de preparación 5>

Se obtuvo un óxido de cobalto de litio según el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Preparación 2, excepto que se utilizó Zr (fuente Zr: ZrO_2) en lugar del Al en el ejemplo de preparación 2.

<Ejemplo de preparación 6>

Se obtuvo un óxido de cobalto de litio según el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Preparación 2, excepto que se utilizó Nb (fuente Nb: Nb_2O_5) en lugar del Al en el ejemplo de preparación 2.

<Ejemplo de preparación 7>

Se obtuvo un óxido de cobalto de litio según el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Preparación 2, excepto que se utilizó Ta (fuente Ta: Ta_2O_5) en lugar del Al en el ejemplo de preparación 2.

<Ejemplo de preparación 8>

Se obtuvo un óxido de cobalto de litio según el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Preparación 2, excepto que se utilizó Mo (fuente Mo: MoO_3) en lugar del Al en el ejemplo de preparación 2.

<Ejemplo de preparación 9>

Se obtuvo un óxido de cobalto de litio según el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Preparación 2, excepto que se utilizó W (fuente W: WO_3) en lugar del Al en el ejemplo de preparación 2.

<Ejemplo de preparación 10>

Se obtuvo un óxido de cobalto de litio según el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Preparación 2, excepto que se utilizó V (fuente V: V_2O_5) en lugar del Al en el ejemplo de preparación 2.

<Ejemplo de preparación 11>

Se obtuvo un óxido de cobalto de litio según el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Preparación 2, excepto que se utilizó Mn (fuente Mn: MnO_2) en lugar del Al en el ejemplo de preparación 2.

<Ejemplo experimental 1>

Los óxidos de cobalto de litio obtenidos en los ejemplos de preparación 1 a 11 se utilizaron como material activo positivo, el PVdF se utilizó como aglutinante y el grafito natural se utilizó como material conductor. El material activo positivo: el aglutinante: el material conductor se mezcló en una proporción por peso de 96:2:2 en NMP y, a continuación, se recubrieron sobre una lámina de Al que tenía un espesor de 20 μm y se secaron a 130 °C para proporcionar un electrodo positivo. Utilizando una lámina de litio como electrodo negativo y una solución electrolítica en la que se disolvió 1M de LiPF_6 en un disolvente de EC:DMC:DEC = 1:2:1, se fabricó una media pila de botón.

Mientras las pilas de botón obtenidas se cargaban a 1,0 C hasta 4,48 V, se medía la energía generada que producía una estructura trampa de litio o estructura en forma de mancuerna y se muestra en las FIGS. 2 y 3, y mientras las pilas de botón obtenidas se cargaban a 1,0 C hasta 4,60 V, se medía la energía generada que producía una estructura trampa de litio o estructura en forma de mancuerna y se muestra en las FIGS. 2 y 3.

En referencia a la FIG. 2, se entiende que cuando la partícula de óxido de cobalto de litio incluye Mg, Zr, Nb o V como dopante, la energía generada es un valor negativo, por lo que la estructura de mancuerna de litio se forma espontáneamente bajo un alto voltaje de 4,6 V.

Además, en referencia a la FIG. 3, cuando la partícula de óxido de cobalto de litio incluye Mg, Ti, Zr, Nb, Mo o V como dopante, la energía generada es un valor negativo, por lo que se entiende que la estructura trampa de litio se forma espontáneamente bajo un alto voltaje de 4,6 V.

En este caso, refiriéndose a las FIGS. 2 y 3, es más preferible que Mg, Zr, Nb, o V entre los dopantes tengan un valor negativo de la energía generada de la estructura de trampa de litio y la estructura de mancuerna bajo el alto voltaje de 4,6 V. En particular, Mg y Zr tienen el mayor valor negativo en la estructura de mancuerna de litio y la estructura de trampa de litio, respectivamente, por lo que se entiende que son los elementos más preferibles para proporcionar las

estructuras.

La energía de generación de la estructura se calcula utilizando VASP (Vienna Ab initio Simulation Program), el funcional DFT utiliza PBE y el pseudopotencial utiliza PAW-PBE. Además, la energía de corte se calcula en 500 eV.

<Ejemplo 1>

8,19 g de Co_3O_4 , 3,74 g de Li_2CO_3 , y 400 ppm de Mg (fuente de Mg: MgO) se mezclaron para obtener un 0,04 % en peso de Mg basado en el peso total de las partículas de óxido de cobalto de litio, y después se cocieron principalmente en un horno a 1000 °C durante 10 horas para obtener un óxido de cobalto de litio en el que el Mg estaba dopado en la masa interna del óxido de cobalto de litio a una concentración de 400 ppm. A continuación, para proporcionar una capa de recubrimiento sobre el óxido de cobalto de litio obtenido, se mezcló en seco una sal que incluía 600 ppm de Zr, que era 15 veces (0,06 % en peso) la cantidad de Mg dopado, con partículas de óxido de cobalto de litio y se recubrió, y se coció secundariamente en un horno a 800 °C durante 4 horas para proporcionar un material activo positivo en el que el Zr estaba dopado en la masa exterior a una concentración de 600 ppm.

<Ejemplo 2>

8,19 g de Co_3O_4 , 3,74 g de Li_2CO_3 , y 600 ppm de Mg (fuente de Mg: MgO) se mezclaron para obtener un 0,06 % en peso de Mg basado en el peso total de las partículas de óxido de cobalto de litio, y después se cocieron principalmente en un horno a 1000 °C durante 10 horas para obtener un óxido de cobalto de litio en el que el Mg estaba dopado en la masa interna del óxido de cobalto de litio a una concentración de 600 ppm. Para proporcionar una capa de recubrimiento sobre el óxido de cobalto de litio obtenido, se mezcló en seco una sal que incluía 400 ppm de Mg, que era 0,66 veces (0,04 % en peso) la cantidad de Mg dopado, con partículas de óxido de cobalto de litio y se recubrió, y después se sometió a una cocción secundaria en un horno a 800 °C durante 4 horas para proporcionar un material activo positivo en el que el Mg estaba dopado en la masa exterior a una concentración de 400 ppm.

<Ejemplo 3>

Se mezclaron 8,19 g de Co_3O_4 , 3,74 g de Li_2CO_3 , y 600 ppm de Mg para obtener un 0,06 % en peso de Mg basado en el peso total de la partícula de óxido de cobalto de litio, y se sometieron a cocción primaria en un horno a 1000 °C durante 10 horas para obtener un óxido de cobalto de litio en el que el Mg estaba dopado en la masa interna del óxido de cobalto de litio a una concentración de 600 ppm. Para proporcionar una capa de recubrimiento sobre el óxido de cobalto de litio obtenido, se mezcló en seco una sal que incluía 400 ppm de Zr, que era 0,66 veces (0,04 % en peso) la cantidad de Mg dopado, con partículas de óxido de cobalto de litio y se recubrió, y después se sometió a una cocción secundaria en un horno a 800 °C durante 4 horas para proporcionar un material activo positivo en el que el Zr estaba dopado en la masa exterior a una concentración de 400 ppm.

<Ejemplo 4>

Se mezclaron 8,19 g de Co_3O_4 , 3,74 g de Li_2CO_3 , y 400 ppm de Mg para obtener Mg en 0,04 % en peso basado en el peso total de las partículas de óxido de cobalto de litio, y luego se sometieron a cocción primaria en un horno a 1000 °C durante 10 horas para obtener un óxido de cobalto de litio en el que el Mg estaba dopado en la masa interna del óxido de cobalto de litio en una concentración de 400 ppm. Para proporcionar una capa de recubrimiento sobre el óxido de cobalto de litio obtenido, se mezcló en seco una sal que incluía 600 ppm de Mg, que era 1,5 veces (0,06 % en peso) la cantidad de Mg dopado, con partículas de óxido de cobalto de litio y se recubrió, y después se sometió a una cocción secundaria en un horno a 800 °C durante 4 horas para proporcionar un material activo positivo en el que el Mg estaba dopado en la masa exterior a una concentración de 400 ppm.

<Ejemplo comparativo 1>

El óxido de cobalto de litio obtenido en el ejemplo de preparación 3 se utilizó como material activo positivo.

<Ejemplo experimental 2>

Se utilizaron cada una de las partículas de material activo positivo obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 y en el Ejemplo comparativo 1, un aglutinante de PVdF y un material conductor de grafito natural. El material activo positivo: el aglutinante: el material conductor se mezcló bien en NMP para proporcionar una proporción en peso de 96:2:2 y se recubrieron sobre una lámina de Al que tenía un espesor de 20 μm y luego se secaron a 130 °C para proporcionar un electrodo positivo. Como electrodo negativo, se utilizó una lámina de litio y una solución electrolítica en la que se disolvió 1M de LiPF_6 en un disolvente de EC:DMC:DEC = 1:2:1 para obtener una media pila de botón.

La media pila monedero obtenida se sometió a 30 ciclos a 45 °C con un voltaje límite superior de 4,5 V, y se midió la retención de capacidad. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la FIG. 6 a continuación.

<Tabla 1>

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1
Retención de capacidad (%)	97,8 %	91,3 %	90,5 %	96,7 %	78,6 %

Refiriéndose a la Tabla 1, se confirma que los Ejemplos 1 a 4 mantuvieron un alto rendimiento con una retención de la capacidad mayor o igual al 90 % incluso después de 30 ciclos e incluso bajo una condición de alto voltaje de 4,5 V, en comparación con el caso de utilizar el óxido de litio de cobalto sin dopar según el Ejemplo comparativo 1.

Esto se debe a que los dopantes incluidos en la masa externa de la partícula de óxido de cobalto de litio suprimieron el colapso de la estructura cristalina desde la superficie externa, y los dopantes incluidos en la masa interna suprimieron una reacción lateral entre la solución electrolítica y los iones Co^{4+} presentes en la superficie de la partícula en un estado de descarga de iones de litio, a fin de mantener de forma estable la estructura cristalina.

Mientras tanto, como la concentración de los dopantes incluidos en la masa exterior es mayor que la concentración de los dopantes incluidos en la masa interior en los casos de los Ejemplos 1 y 4, la estabilidad de la superficie puede mejorarse aún más bajo la condición de carga de mayor o igual a 4,5 V, en comparación con los casos de los Ejemplos 2 y 3, por lo que se confirma que tiene una retención de la capacidad mucho mejor, de mayor o igual al 95 % después de los 30 ciclos.

Además, en comparación con los Ejemplos 1 con 4, se confirma que el caso de dopar los mismos elementos tanto en la masa interior como en la masa exterior puede tener efectos mucho mejores que el caso de dopar elementos diferentes.

Aunque la descripción se ha hecho con referencia a una realización ejemplar de la presente invención, un experto en la materia puede aplicarla y modificarla dentro del ámbito de la presente invención basándose en la descripción.

Como se ha descrito anteriormente, la partícula de material activo positivo según la presente invención incluye un elemento predeterminado como dopante, y tiene una estructura cristalina en la que se apilan repetidamente capas de óxido metálico (capas MO) que incluyen metales y oxígeno y capas reversibles de litio, y el dopante y/o los iones de litio se desplazan de sitios octaédricos a sitios tetraédricos en el momento de la carga, formando así una trampa de litio y/o una estructura de mancuerna de litio, proporcionando así efectos de supresión del cambio estructural en la superficie de la partícula para mejorar las características de duración del ciclo a alta temperatura y también de mantenimiento estable de la estructura cristalina incluso cuando se emite una gran cantidad de iones de litio.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de partículas de óxido de cobalto de litio de un material activo positivo para una batería de litio recargable que comprende partículas de óxido de litio de cobalto,

donde las partículas de óxido de cobalto de litio comprenden al menos uno de los dopantes seleccionados entre Mg y Zr, y el Zr se incluye principalmente en la masa exterior y el Mg en la masa interior; las partículas de óxido de cobalto de litio tienen una estructura cristalina en la que se apilan repetidamente capas de óxido metálico (capas MO) que incluyen metales y oxígeno y capas reversibles de litio en las que los iones de litio se mueven reversiblemente en el momento de la carga y la descarga, y el dopante y/o los iones de litio se desplazan de sitios octaédricos a sitios tetraédricos en el momento de la carga en una red configurada por átomos de oxígeno de las capas MO adyacentes entre sí, formando así una trampa de litio y/o una estructura de mancuerna de litio y proporcionando una estabilidad estructural que significa una retención de la capacidad superior o igual al 90% después de 30 ciclos a 45 °C bajo una tensión de 4,5 V frente a Li/Li^+ , comprendiendo el procedimiento:

(a) mezclar un precursor de cobalto, un precursor de litio y un primer precursor de dopaje y, a continuación, cocer los mismos para sintetizar las primeras partículas de dopaje; (b) recubrir un segundo precursor de dopaje sobre una superficie de las primeras partículas de dopaje; y (c) tratar térmicamente las primeras partículas de dopaje recubiertas para sintetizar las segundas partículas de dopaje, que son partículas de óxido de cobalto de litio;

donde la cocción del proceso (a) se realiza a entre 900 °C y 1100 °C durante entre 8 horas y 12 horas; y el tratamiento térmico del proceso (c) se realiza a entre 700 °C y 900 °C durante entre 1 hora a 6 horas.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el dopante se incluye en una cantidad de 0,001 a 1 % en peso basado en un peso total de las partículas de óxido de cobalto de litio.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la estructura trampa de litio es una estructura en la que los iones de litio están dispuestos en sitios tetraédricos en el momento de la carga en una red configurada por átomos de oxígeno de una primera capa de MO y una segunda capa de MO adyacentes entre sí.

4. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la estructura de mancuerna de litio es una estructura en la que los iones de litio están dispuestos en sitios tetraédricos entre una primera capa de MO y una segunda capa de MO, y los dopantes están dispuestos en sitios tetraédricos entre la segunda capa de MO y una tercera capa de MO en el momento de la carga en una red configurada por átomos de oxígeno de la primera capa de MO, la segunda capa de MO y la tercera capa de MO, de modo que los iones de litio y los dopantes están dispuestos simétricamente en un centro de la segunda capa de MO.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, donde cuando r es un radio medio de la partícula de óxido de cobalto de litio, la concentración de dopante del grueso exterior de una superficie de la partícula a $0,9*r$ es relativamente mayor que la concentración de dopante de la masa interior de $0,9*r$ a un centro de la partícula.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la trampa de litio o la estructura de mancuerna de litio suprime un fenómeno de deslizamiento relativo de las capas de MO por una fuerza repulsiva generada entre los metales de la capa de MO, el litio del sitio tetraédrico y los dopantes que son cada uno cationes, suprimiendo así un cambio estructural.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, donde las partículas de óxido de cobalto de litio están recubiertas además con productos químicos protectores, y los productos químicos protectores son al menos uno de un metal, un óxido, una sal de fosfato y un fluoruro.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el primer precursor de dopaje y el segundo precursor de dopaje son independientemente un metal, un óxido metálico o una sal metálica que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mg, Nb, Zr, Ti, Mo y V.

9. El procedimiento según la reivindicación 1, donde una cantidad del dopante dopado a partir del segundo precursor de dopaje es mayor o igual que una cantidad del dopante dopado a partir del primer precursor de dopaje.

FIG. 1

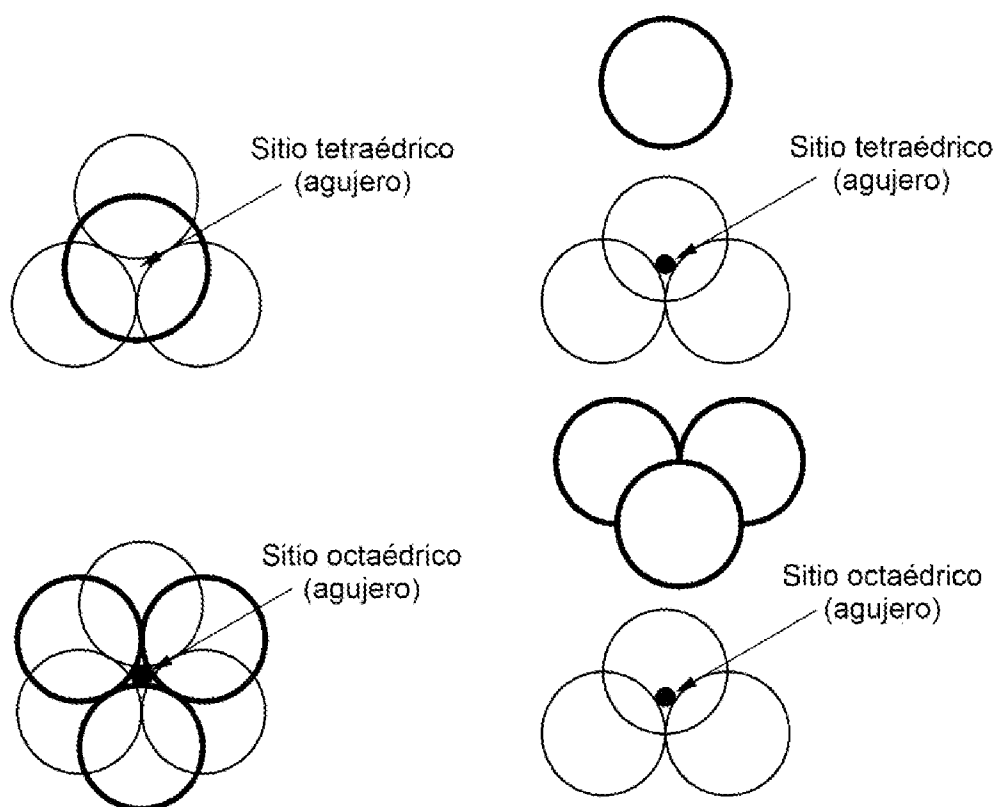


FIG. 2

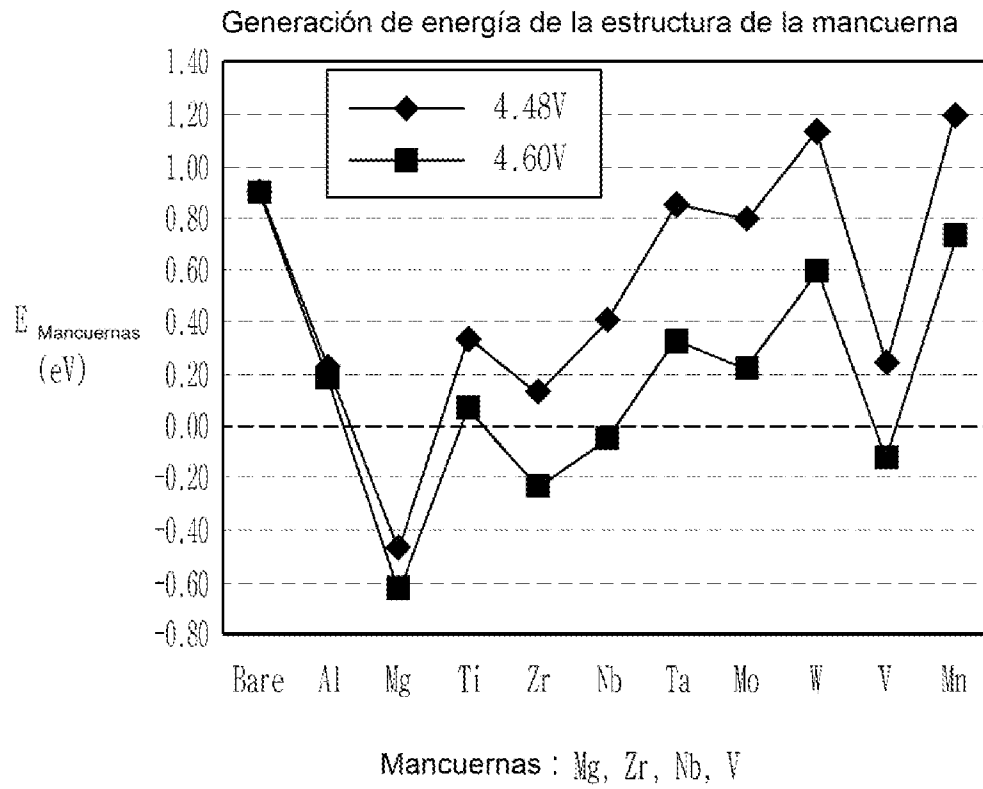


FIG. 3

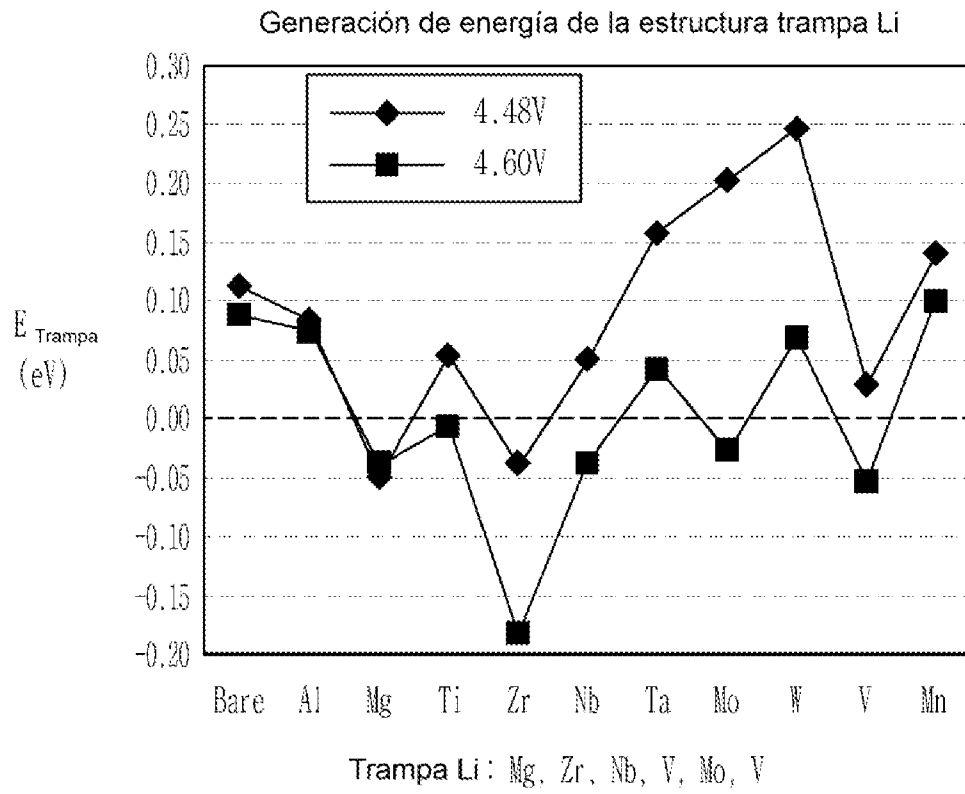


FIG. 4

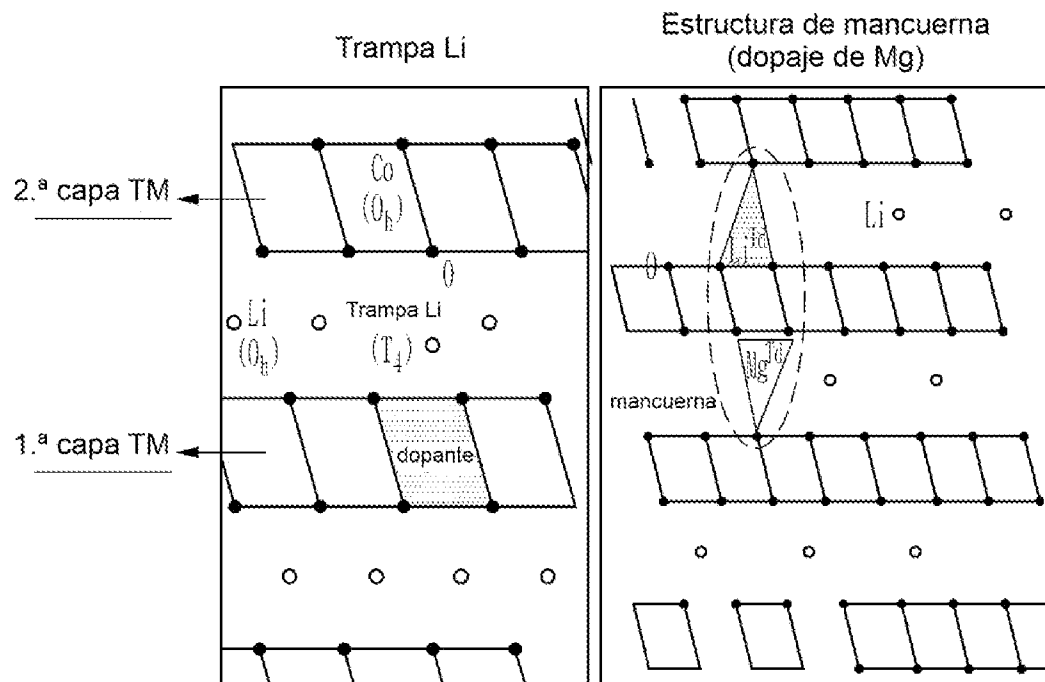


FIG. 5

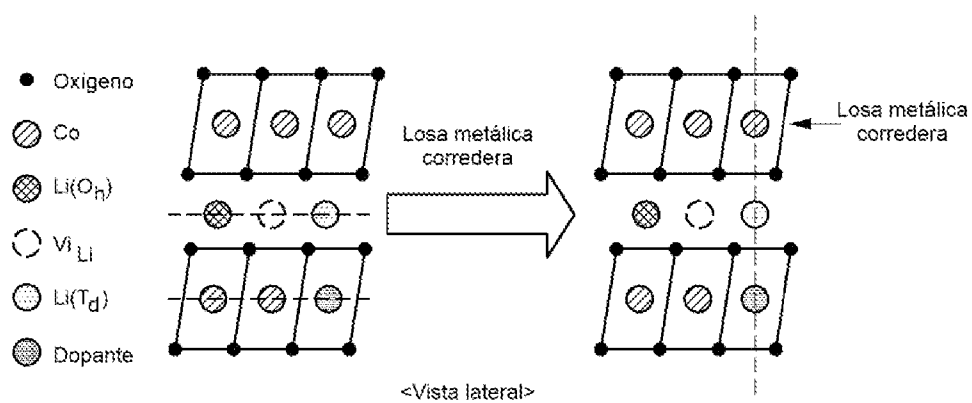


FIG. 6

