

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 870**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2017** **PCT/KR2017/015046**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2018** **WO18124593**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2017** **E 17886981 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 3473600**

54 Título: **Método para fabricar un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria**

30 Prioridad:

28.12.2016 KR 20160181022

18.12.2017 KR 20170174131

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

19.12.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, JI HYE;
PARK, BYUNG CHUN;
BAEK, SO RA;
YOO, TAE GU y
JUNG, WANG MO

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 992 870 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

Método para fabricar un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria

5 **Campo técnico**

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

10 **Antecedentes de la técnica**

A medida que han aumentado el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, ha aumentado rápidamente la demanda de baterías secundarias como fuente de energía. Entre tales baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y tensión, vida útil por ciclo prolongada y baja tasa de autodescarga.

Como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de litio, se han usado óxidos compuestos de litio y metal de transición. Entre estos óxidos, se ha usado principalmente un óxido metálico compuesto de litio y cobalto de LiCoO_2 que tiene una alta tensión de funcionamiento y excelentes propiedades de capacidad. Sin embargo, dado que LiCoO_2 tiene propiedades térmicas muy limitadas debido a una estructura cristalina inestable provocada por la desintercalación de litio, y también es caro, existe una limitación en el uso de una gran cantidad de LiCoO_2 como fuente de alimentación para aplicaciones tales como vehículos eléctricos.

Como materiales para reemplazar al LiCoO_2 , se han desarrollado un óxido compuesto de litio y manganeso (LiMnO_2 o LiMn_2O_4) un compuesto de fosfato de hierro y litio (LiFePO_4 , etc.) y un óxido compuesto de litio y níquel (LiNiO_2 , etc.). Se ha llevado a cabo más activamente la investigación y el desarrollo de un óxido compuesto de litio y níquel entre estos materiales que tiene una alta capacidad reversible de aproximadamente 200 mAh/g, permitiendo así que se implemente fácilmente una batería de mayor capacidad. Sin embargo, cuando se compara con el LiCoO_2 , el LiNiO_2 tiene limitaciones en cuanto a que la estabilidad térmica del mismo es limitada, y cuando se produce un cortocircuito interno en un estado cargado debido a la presión desde el exterior y similares, se descompone el propio material activo de electrodo positivo provocando la ruptura e ignición de la batería.

Por consiguiente, como método para mejorar la baja estabilidad térmica mientras se mantiene la excelente capacidad reversible del LiNiO_2 , se desarrolló un óxido metálico compuesto de litio a base de níquel, cobalto y manganeso en el que una parte del Ni está sustituida con Mn y Co (a continuación en el presente documento, denominado simplemente "óxido de litio a base de NCM"). Sin embargo, los óxidos de litio convencionales a base de NCM desarrollados hasta la actualidad no tienen capacidad suficiente de modo que ha habido una limitación en la aplicación de los mismos.

Para resolver tal problema, recientemente se han realizado estudios para aumentar el contenido de Ni en el óxido de litio a base de NCM. Sin embargo, en el caso de un material activo positivo de níquel altamente concentrado que tiene un alto contenido de níquel, la estabilidad estructural y la estabilidad química del material activo se deterioran de modo que la estabilidad térmica se deteriora rápidamente. Además, a medida que aumenta el contenido de níquel en el material activo, aumenta la cantidad residual de subproductos de litio presentes en forma de LiOH y Li_2CO_3 sobre la superficie del material activo de electrodo positivo, dando como resultado la generación de gas y el hinchamiento. También se producen problemas tales como el deterioro de la vida útil y la estabilidad de una batería.

Por tanto, ha habido una necesidad de desarrollar un material activo de electrodo positivo rico en Ni altamente concentrado que sea de conformidad con alta capacidad, tenga una pequeña cantidad residual de subproductos de litio, y sea excelente en estabilidad a alta temperatura.

El documento JP 2016 167439 A describe un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso, y un método para producir el mismo. El método incluye: una etapa de mezclado en la que, cuando se lava el polvo de óxido compuesto de Li-metal, estando representado el polvo de óxido compuesto de litio-metal por la fórmula general $\text{Li}_c\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (en la que, $0 \leq x \leq 0,35$, $0 \leq y \leq 0,35$, $0,97 \leq c \leq 1,25$ y M es al menos un elemento seleccionado de entre Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti y Al) y que comprende partículas primarias y partículas secundarias constituidas por la agregación de las partículas primarias, se añade y se agita un polvo de un compuesto W, y a continuación se realiza una separación sólido-líquido para obtener una mezcla en la que se dispersa el compuesto W; y una etapa de tratamiento térmico en la que la mezcla se somete a un tratamiento térmico para dispersar homogéneamente W en la superficie de las partículas primarias y formar un compuesto que contiene W y Li en la superficie de las partículas primarias a partir del W y el Li en la mezcla.

El documento US 2005 106463 A1 describe un material de electrodo positivo para batería secundaria de litio, que comprende una partícula secundaria de un óxido compuesto de litio/metal de transición que contiene boro y/o bismuto, y en el que la razón atómica de la suma de boro y bismuto con respecto a la suma de los elementos metálicos distintos de litio, boro y bismuto en una parte superficial de la partícula secundaria es de desde 5 veces

hasta 70 veces la razón atómica en toda la partícula secundaria.

Documentos adicionales que describen materiales activos de electrodo positivo incluyen los documento EP 3 054 508 A1, US 2008/032196 A1, US 2013/247363 A1, US 2015/194673 A1, y JP 2014 116 296 A.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Para resolver la limitaciones descritas anteriormente, se proporciona un método para preparar un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que incluye, preparar un óxido de litio y metal de transición que incluye níquel (Ni) y cobalto (Co), y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aluminio (Al), manganeso (Mn), y una combinación de los mismos; aclarar el óxido de litio y metal de transición con agua para retirar los subproductos de litio presentes sobre la superficie del óxido de litio y metal de transición; y someter el óxido de litio y metal de transición aclarado con agua a un tratamiento térmico a alta temperatura. El tratamiento térmico a alta temperatura incluye una sección de elevación de temperatura para realizar el tratamiento térmico mientras se eleva la temperatura, una sección de mantenimiento para realizar el tratamiento térmico mientras se mantiene la temperatura elevada, y una sección de enfriamiento para enfriar. La sección de elevación de temperatura ocupa del 20 al 30 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura, y la sección de mantenimiento ocupa del 40 al 50 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura.

Efectos ventajosos

Según la presente invención, puede prepararse un material activo de electrodo positivo que tiene una excelente estabilidad a alta temperatura realizando un tratamiento térmico a alta temperatura en condiciones específicas después del aclarado, de manera que se reduzca la cantidad residual de subproductos de litio, y se produzca la recristalización de una estructura cristalina destruida en la que ha escapado el litio, mejorando de ese modo la estabilidad estructural.

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos adjuntos a la memoria descriptiva ilustran ejemplos preferidos de la presente invención a modo de ejemplo, y sirven para permitir que los conceptos técnicos de la presente invención se entiendan adicionalmente junto con la descripción detallada de la invención facilitada a continuación y, por tanto, la presente invención no debe interpretarse sólo con los objetos en tales dibujos.

La figura 1 es un gráfico que muestra el flujo de calor para la temperatura de los materiales activos de electrodo positivo según los ejemplos y los ejemplos comparativos.

La figura 2 es un gráfico que muestra la retención de capacidad para el ciclo de carga/descarga de celdas de batería fabricadas mediante el uso de materiales activos de electrodo positivo según los ejemplos y los ejemplos comparativos.

La figura 3 es un gráfico que muestra la tasa de aumento de resistencia para el ciclo de carga/descarga de celdas de batería fabricadas mediante el uso de materiales activos de electrodo positivo según los ejemplos y los ejemplos comparativos.

Modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención con más detalle para permitir una comprensión más clara de la presente invención. Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán como el significado definido en los diccionarios de uso común. Se entenderá además que las expresiones o los términos deben interpretarse como que tienen un significado que concuerda 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 apropiadamente el significado de las expresiones o los términos para explicar de la mejor manera la invención.

La presente invención puede preparar un material activo de electrodo positivo que tiene una excelente estabilidad a alta temperatura aclarando un óxido de litio y metal de transición que contiene níquel altamente concentrado con agua, de manera que se reduce la cantidad residual de subproductos de litio, y se produce la recristalización de una estructura cristalina destruida en la que se ha escapado el litio, mejorando de ese modo la estabilidad estructural.

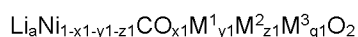
Específicamente, la presente invención proporciona un método para preparar un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que incluye preparar un óxido de litio y metal de transición que incluye níquel (Ni) y cobalto (Co), y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aluminio (Al), manganeso (Mn), y una combinación de los mismos; aclarar el óxido de litio y metal de transición con agua para retirar los subproductos de

litio presentes sobre la superficie del óxido de litio y metal de transición; y someter el óxido de litio y metal de transición aclarado con agua a un tratamiento térmico a alta temperatura. El tratamiento térmico a alta temperatura incluye una sección de elevación de temperatura para realizar el tratamiento térmico mientras se eleva la temperatura, una sección de mantenimiento para realizar el tratamiento térmico mientras se mantiene la temperatura elevada, y una sección de enfriamiento para enfriar. La sección de elevación de temperatura ocupa del 20 al 30 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura, y la sección de mantenimiento ocupa del 40 al 50 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura.

En primer lugar, se prepara un óxido de litio y metal de transición que incluye níquel (Ni) y cobalto (Co), y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aluminio (Al), manganeso (Mn), y una combinación de los mismos.

Específicamente, el óxido de litio y metal de transición puede estar representado por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, y una combinación de los mismos, y M^2 y M^3 son cada uno independientemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, W, Mo, y una combinación de los mismos, y $1,0 \leq a \leq 1,5$, $0 < x1 \leq 0,2$, $0 < y1 \leq 0,2$, $0 \leq z1 \leq 0,1$, $0 \leq q1 \leq 0,1$, y $0 < x1 + y1 + z1 \leq 0,2$.

En el óxido de litio y metal de transición de la fórmula 1, el Li puede incluirse en una cantidad correspondiente a a , es decir, $1,0 \leq a \leq 1,5$. Si a es menor de 1,0, la capacidad puede disminuirse. Si es mayor de 1,5, las partículas pueden cocerse en un procedimiento de cocción, lo que puede hacer difícil preparar un material activo de electrodo positivo. Teniendo en cuenta el notable efecto de mejorar las propiedades de capacidad de un material activo de electrodo positivo según el control del contenido de Li y el equilibrio de la cocción durante la fabricación del material activo, el Li puede incluirse más preferiblemente en una cantidad de $1,0 \leq a \leq 1,15$.

Además, en el óxido de litio y metal de transición de la fórmula 1, el Ni puede incluirse en una cantidad correspondiente a $1-x1-y1-z1$, es decir, $0,8 \leq 1-x1-y1-z1 < 1$. Más preferiblemente, el Ni puede incluirse en el intervalo de $0,8 \leq 1-x1-y1-z1 < 0,9$. Si el contenido de Ni en el óxido de litio y metal de transición de la fórmula 1 es de 0,8 o más, se asegura una cantidad de Ni suficiente para contribuir a la carga/descarga, de modo que puede lograrse alta capacidad. Si el contenido de Ni es menor de 0,8, puede haber un límite para la realización de alta capacidad. En una composición en la que el contenido de Li supera 0,9, una porción del sitio de Li se sustituye por Ni, de modo que puede no asegurarse una cantidad de Li suficiente para contribuir a la carga/descarga, deteriorándose de ese modo la capacidad de carga/descarga.

Además, en el óxido de litio y metal de transición de la fórmula 1, el Co puede incluirse en una cantidad correspondiente a $x1$, es decir, $0 < x1 \leq 0,2$. Si el contenido de Co en el óxido de litio y metal de transición de la fórmula 1 es mayor de 0,2, puede reducirse la eficiencia de mejorar propiedades de capacidad en comparación con un aumento en el coste. Teniendo en cuenta el notable efecto de mejorar las propiedades de capacidad según la presencia de Co, el Co puede incluirse más específicamente en una cantidad de $0,05 \leq x \leq 0,2$.

Además, en el óxido de litio y metal de transición de la fórmula 1, M^1 puede ser Mn o Al, o puede ser Mn y Al. Un elemento metálico de este tipo puede mejorar la estabilidad de un material activo, y como resultado, puede mejorar la estabilidad de una batería. Teniendo en cuenta el efecto de mejorar las propiedades de vida útil, M^1 puede incluirse en una cantidad correspondiente a $y1$, es decir, $0 < y1 \leq 0,2$. Si el contenido de $y1$ en el óxido de litio y metal de transición de la fórmula 1 supera 0,2, más bien pueden deteriorarse las propiedades de salida y las propiedades de capacidad de una batería. M^1 puede incluirse más específicamente en una cantidad de $0,05 \leq y1 \leq 0,2$.

Además, en el óxido de litio y metal de transición de la fórmula 1, M^2 puede ser un elemento dopante incluido en una estructura cristalina de óxido de metal de transición compuesto de litio, y M^2 puede incluirse en una cantidad correspondiente a $z1$, es decir, $0 \leq z1 \leq 0,1$.

Además, en el óxido de litio y metal de transición de la fórmula 1, puede no incluirse un elemento metálico de M^3 en la estructura del óxido complejo de litio y metal de transición, y si se mezcla y se recuece un precursor y una fuente de litio, puede mezclarse y cocerse una fuente de M^3 conjuntamente, o puede formarse un óxido de metal de transición compuesto de litio y luego puede introducirse una fuente de M^3 por separado y cocerse para preparar un óxido de metal de transición compuesto de litio en el que M^3 se dopa sobre la superficie del óxido complejo de litio y metal de transición. El M^3 puede incluirse en una cantidad correspondiente a $q1$, es decir, $0 \leq q1 \leq 0,1$, contenido que no deteriora las propiedades de un material activo de electrodo positivo.

El óxido de litio y metal de transición usado en la presente invención puede ser un óxido de metal de transición compuesto de litio a base de NCM que incluye níquel (Ni), cobalto (Co), y manganeso (Mn), y puede ser un óxido de

metal de transición compuesto de litio a base de NCM que incluye níquel (Ni), cobalto (Co), aluminio (Al). Además, el material activo de electrodo positivo puede ser un óxido de metal de transición compuesto de litio de cuatro componentes que incluye necesariamente cuatro componentes de níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn), y aluminio (Al).

Además, el óxido de litio y metal de transición usado en la presente invención puede ser un óxido de litio y metal de transición con alto contenido en níquel que tiene una razón molar de níquel en la razón molar total de metales de transición en el óxido de litio y metal de transición que es de 0,8 o más.

El óxido de litio y metal de transición representado por la fórmula 1 no se limita al mismo, y puede prepararse, por ejemplo, mezclando un precursor representado por la fórmula 2 a continuación y una materia prima que contenga litio, y cociendo la mezcla a de 700 a 900 °C. Más preferiblemente, la cocción puede realizarse en una atmósfera de oxígeno a la temperatura de cocción.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, M¹ es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, y una combinación de los mismos, M² es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, W, Mo, y una combinación de los mismos, y 0 < x ≤ 0,2, 0 ≤ y ≤ 0,2, 0 ≤ z ≤ 0,1, 0 < x + y + z ≤ 0,2.

En el material activo de electrodo positivo precursor de la fórmula 2, la composición preferida de Ni, Co, M¹, y M² puede ser igual que el intervalo de la composición del óxido de litio y metal de transición descrito anteriormente.

Ejemplos de una materia prima que contiene litio pueden incluir un carbonato que contiene litio (tal como carbonato de litio), un hidrato (tal como hidróxido de litio I hidratado (LiOH·H₂O)), un hidróxido (tal como hidróxido de litio), un nitrato (tal como nitrato de litio (LiNO₃)) y un cloruro (tal como cloruro de litio (LiCl)) y similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, puede usarse carbonato de litio.

A continuación, el óxido de litio y metal de transición preparado tal como se describió anteriormente se aclara con agua para retirar los subproductos de litio que quedan en el óxido de litio y metal de transición.

Un óxido de litio y metal de transición que contiene níquel altamente concentrado, tal como el óxido de litio y metal de transición de la presente invención, es estructuralmente inestable en comparación con un óxido de litio y metal de transición que tiene un bajo contenido de níquel, de modo que se producen más subproductos de litio, tales como carbonato de litio e hidróxido de litio sin reaccionar, en un procedimiento de fabricación. Específicamente, en el caso de un óxido metálico compuesto de litio que tiene un contenido de níquel de menos del 80 % en moles, la cantidad de subproductos de litio después de la síntesis es aproximadamente del 0,5 al 0,6 % en peso, mientras que en el caso de un óxido metálico compuesto de litio que tiene un contenido de níquel del 80 % en moles o más, la cantidad de subproductos de litio es de hasta aproximadamente el 1 % en peso. Si está presente una cantidad grande de subproductos de litio en un material activo de electrodo positivo, los subproductos de litio y un electrolito reaccionan entre sí para generar gas e hinchamiento, deteriorando así significativamente la estabilidad a alta temperatura. Por tanto, se requiere esencialmente un procedimiento de aclarado para retirar los subproductos de litio de un óxido de litio y metal de transición que contiene níquel altamente concentrado.

El aclarado puede realizarse, por ejemplo, introduciendo un óxido de litio y metal de transición en agua pura y agitando.

En este momento, el aclarado puede realizarse usando de 50 a 100 partes en peso de agua pura basado en 100 partes en peso de un óxido de litio y metal de transición.

Durante el aclarado, si el contenido de agua pura es menor de 50 partes en peso basado en 100 partes en peso de un óxido de litio y metal de transición, la retirada de subproductos de litio puede ser insuficiente debido a la limpieza insuficiente. Si el contenido de agua pura supera 100 partes en peso, puede aumentar la cantidad de litio en la estructura cristalina disuelta en agua. En particular, en el caso de un óxido de litio y metal de transición que contiene níquel altamente concentrado que tiene un alto contenido de níquel del 80 % en moles o más, si el contenido de agua pura es demasiado alto, la cantidad de litio en la estructura cristalina disuelta en agua aumenta significativamente de modo que pueden reducirse rápidamente la capacidad y la vida útil de una batería.

Además, la temperatura del aclarado puede ser de 30 °C o menos, preferiblemente de -10 °C a 30 °C, y el tiempo del aclarado puede ser de 10 minutos a 1 hora. Si la temperatura de aclarado y el tiempo de aclarado satisfacen el intervalo anterior, pueden retirarse de manera efectiva los subproductos de litio.

A continuación, el óxido de litio y metal de transición aclarado se somete a un tratamiento térmico a alta temperatura.

En este momento, el tratamiento térmico a alta temperatura incluye una sección de elevación de temperatura para realizar el tratamiento térmico mientras se eleva la temperatura, una sección de mantenimiento para realizar el tratamiento térmico mientras se mantiene la temperatura elevada, y una sección de enfriamiento para enfriar. La sección de elevación de temperatura ocupa del 20 al 30 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura, y la sección de mantenimiento ocupa del 40 al 50 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura.

El tratamiento térmico a alta temperatura se realiza para retirar adicionalmente los subproductos de litio y para recrystalar los elementos metálicos en el material activo de electrodo positivo a través del tratamiento térmico a alta temperatura, mejorando así la estabilidad estructural y la estabilidad térmica. En el caso del óxido de litio y metal de transición que contiene níquel altamente concentrado, el aclarado se realiza para retirar subproductos de litio residuales. Sin embargo, durante el aclarado, no sólo escapan los subproductos de litio, sino también el litio en la estructura cristalina, reduciendo así la cristalinidad, y deteriorando la estabilidad. Por tanto, según la presente invención, el óxido de metal de transición aclarado se somete a un tratamiento térmico a alta temperatura en las condiciones descritas anteriormente para recrystalar los elementos metálicos del óxido de litio y metal de transición para llenar los espacios vacíos de litio y mejorar la estabilidad de superficie.

Si la sección de elevación de temperatura es menor del 20% del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura, el agua residual que queda después del procedimiento de aclarado no se retira suficientemente, de modo que puede producirse el deterioro del rendimiento de la batería tal como el deterioro de la conductividad eléctrica. Si es mayor del 30 %, la recrystalización no se realiza de manera efectiva de modo que puede aumentar la razón de mezclado de cationes de los cationes de Ni en una capa de litio.

La sección de mantenimiento es del 40 al 50 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura. La sección de enfriamiento puede ser del 20 al 30 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura. Si la razón de la sección de elevación de temperatura, la sección de mantenimiento, y la sección de enfriamiento satisface el intervalo anterior, se retira el agua residual, se retiran adicionalmente los subproductos de litio, y se realiza de manera efectiva la recrystalización, mejorando así significativamente la estabilidad.

El tiempo total para el tratamiento térmico a alta temperatura está preferiblemente dentro de las 10 horas, y específicamente, el tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura puede ser de 6 horas a 10 horas.

La velocidad de elevación de temperatura de la sección de elevación de temperatura puede ser de 2 a 7 °C/min, y más preferiblemente, de 3 a 6 °C/min. La temperatura de tratamiento térmico de la sección de mantenimiento puede ser de 600 °C o más, y más preferiblemente, de 600 a 900 °C. El enfriamiento de la sección de enfriamiento puede realizarse de una manera de enfriamiento natural.

Si el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico de cada sección del tratamiento térmico a alta temperatura satisfacen el intervalo anterior, el efecto de mejorar la estabilidad térmica es excelente. Según los estudios de los presentes inventores, si la temperatura de tratamiento térmico de la sección de mantenimiento es menor de 600 °C, hay poco efecto de mejora de la estabilidad térmica.

Mientras tanto, el tratamiento térmico a alta temperatura puede realizarse en una atmósfera de oxígeno, específicamente, en una atmósfera que tiene una presión parcial de oxígeno del 80 % o más, más preferiblemente del 80 al 99 %, incluso más preferiblemente del 90 al 95 %. Cuando el tratamiento térmico se realiza en una atmósfera de oxígeno como en la presente invención, los subproductos de litio se retiran de manera efectiva, y puede producirse la recrystalización de manera efectiva. Según los estudios de los presentes inventores, cuando el tratamiento térmico se realiza bajo la atmósfera, el efecto de retirar subproductos de litio se reduce significativamente. En particular, cuando el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 600 °C o más bajo la atmósfera, la cantidad de subproductos de litio aumenta bastante en comparación con la de antes del tratamiento térmico.

El óxido de litio y metal de transición tratado térmicamente a alta temperatura puede mezclarse con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en H_3BO_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 , y una combinación de los mismos, y luego someterse a un tratamiento térmico para formar una capa de recubrimiento sobre la superficie del óxido de litio y metal de transición. En este momento, el tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura de 200 a 500 °C. Realizando adicionalmente el tratamiento térmico de recubrimiento, puede mejorarse la cristalinidad, y puede mejorarse adicionalmente la estabilidad del material activo de electrodo positivo.

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle ejemplos de la presente invención de tal manera que puedan llevarse a cabo fácilmente por un experto habitual en la técnica a la que pertenece la presente invención. Sin embargo, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe considerarse limitada a los ejemplos expuestos en el presente documento.

Ejemplo 1

Se añadieron 300 g de óxido de litio y metal de transición ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,86}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,02}\text{Al}_{0,02})\text{O}_2$) a 240 ml de agua pura, se agitó durante 30 minutos, se aclaró con agua y se filtró durante 20 minutos. El óxido de litio y metal de transición filtrado se secó en un horno a vacío a 130 °C y luego se sometió a tamizado.

Después, el óxido de litio y metal de transición aclarado se sometió a un tratamiento térmico a alta temperatura en una atmósfera de oxígeno que tenía una presión parcial de oxígeno del 95 %. En este momento, se realizó el tratamiento térmico a alta temperatura elevando la temperatura hasta 700 °C a una velocidad de 5 °C/min durante 2 horas y 15 minutos, realizando un tratamiento térmico a 700 °C durante 3 horas y 40 minutos, y luego realizando enfriamiento durante 2 horas y 30 minutos.

A continuación, se mezcló H_3BO_3 en una cantidad del 1,0 % en peso basado en el contenido de B con el óxido de litio y metal de transición tratado térmicamente a alta temperatura, y se sometió la mezcla a un tratamiento térmico de recubrimiento a 300 °C durante 5 horas en una atmósfera de aire seco para preparar un material activo de electrodo positivo.

Ejemplo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que durante el tratamiento térmico a alta temperatura, la temperatura se elevó hasta 600 °C a una velocidad de 4 °C/min durante 2 horas y 20 minutos, se realizó el tratamiento térmico a 600 °C durante 3 horas y 40 minutos, y se realizó el enfriamiento durante 2 horas y 30 minutos.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que no se realizó el tratamiento térmico a alta temperatura.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que durante el tratamiento térmico a alta temperatura, la temperatura se elevó hasta 200 °C durante 45 minutos, se realizó el tratamiento térmico a 200 °C durante 10 horas, y se realizó el enfriamiento durante 60 minutos.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que durante el tratamiento térmico a alta temperatura, la temperatura se elevó hasta 300 °C durante 70 minutos, se realizó el tratamiento térmico a 300 °C durante 3 horas y 40 minutos, y se realizó el enfriamiento durante 90 minutos.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que durante el tratamiento térmico a alta temperatura, la temperatura se elevó hasta 400 °C durante 80 minutos, se realizó el tratamiento térmico a 400 °C durante 4 horas, y se realizó el enfriamiento durante 2 horas.

Ejemplo comparativo 5

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que durante el tratamiento térmico a alta temperatura, la temperatura se elevó hasta 500 °C durante 90 minutos, se realizó el tratamiento térmico a 500 °C durante 4 horas, y se realizó el enfriamiento durante 2 horas y 20 minutos.

Ejemplo comparativo 6

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que durante el tratamiento térmico a alta temperatura, la temperatura se elevó hasta 700 °C durante 3 horas, se realizó el tratamiento térmico a 700 °C durante 10 horas, y se realizó el enfriamiento durante 3 horas.

Ejemplo comparativo 7

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que durante el tratamiento térmico a alta temperatura, el tratamiento térmico se realizó bajo la atmósfera en lugar de en una atmósfera de oxígeno.

[Ejemplo experimental 1: Análisis de XRD por procedimiento]

Los materiales activos de electrodo positivo preparados en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 se sometieron a

análisis de XRD usando un dispositivo Bruker AXS D4 Endeavor XRD, y en la tabla 1 se muestran la unidad cristalina, la densidad cristalina, el mezclado de cationes de los cationes de Ni en la capa de litio según el análisis. Además, se midió el área superficial BET usando un dispositivo BELSORP-mini, y los resultados se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Procedimiento	Mezclado de cationes (%)	Densidad cristalina (g/cm ³)	Unidad cristalina (nm)	Área superficial BET (m ² /g)
Ejemplo 1	Antes del aclarado	1,0	4,773	181	0,27
	Aclarado	1,4	4,757	182	1,51
	Tratamiento térmico a alta temperatura	1,1	4,768	173	0,33
	Tratamiento térmico de recubrimiento	1,0	4,768	154	0,32
Ejemplo comparativo 1	Aclarado-tratamiento térmico de recubrimiento	1,4	4,722	159	0,68

Con referencia a la tabla 1 anterior, en el caso del ejemplo 1 en el que se realizó el tratamiento térmico a alta temperatura según la presente invención, se redujo la cantidad de mezclado de cationes, se aumentó la densidad cristalina, y se redujo el área superficial específica BET en comparación con el ejemplo comparativo 1 en el que no se realizó el tratamiento térmico a alta temperatura.

[Ejemplo experimental 2: Evaluación de la cantidad residual de subproductos de litio]

Se dispersaron 10 g del material activo de electrodo positivo preparado en los ejemplos y los ejemplos comparativos en 100 ml de agua y se valoraron con 0,1 M de HCl para medir el cambio en el valor de pH para obtener una curva de valoración de pH. Se calcularon la cantidad residual de LiOH y la cantidad residual de Li₂CO₃ en cada material activo de electrodo positivo usando la curva de valoración de pH, y se evaluó la suma de la cantidad residual de LiOH y la cantidad residual de Li₂CO₃ como la cantidad residual total de los subproductos de litio. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Cantidad residual de LiOH (% en peso)	Cantidad residual de Li ₂ CO ₃ (% en peso)	Cantidad residual total de subproductos de litio (% en peso)
Ejemplo 1	0,234	0,070	0,304
Ejemplo 2	0,278	0,171	0,449
Ejemplo comparativo 1	0,356	0,200	0,556
Ejemplo comparativo 2	0,211	0,334	0,545
Ejemplo comparativo 3	0,246	0,272	0,518
Ejemplo comparativo 4	0,328	0,305	0,633
Ejemplo comparativo 5	0,360	0,236	0,596
Ejemplo comparativo 6	0,305	0,214	0,519
Ejemplo comparativo 7	0,779	0,605	1,384

Con referencia a la tabla 2 anterior, en comparación con el ejemplo comparativo 1 en el que no se realizó el tratamiento térmico a alta temperatura, y los ejemplos comparativos 2 a 6 en el que no se satisficieron las condiciones del tratamiento térmico a alta temperatura según la presente invención, en los ejemplos 1 a 2, la cantidad de subproductos de litio residuales se redujo significativamente. En el caso del ejemplo comparativo 7 en el que se realizó el tratamiento térmico bajo la atmósfera, la cantidad de subproductos de litio residuales aumentó adicionalmente en comparación con el ejemplo comparativo 1 en el que no se realizó el tratamiento térmico a alta temperatura.

[Ejemplo experimental 3: Evaluación de flujo de calor]

Se midió el flujo de calor según la temperatura de los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos y los ejemplos comparativos usando un colorímetro diferencial de barrido (SENSYS Evo de SETARAM Co.). Se tomaron muestras de 15 mg de un electrodo cargado con 4,25 V y se les añadieron 20 µl de un electrolito, y la medición se

realizó hasta 400 °C mientras se elevaba la temperatura a una velocidad de elevación de temperatura de 10 °C/min.

Los resultados de la medición se muestran en la figura 1.

- 5 Con referencia a la figura 1, en los casos de los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 y 2, el valor máximo del flujo de calor es menor de 200 mW, mientras que en los casos de los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 a 7, el valor máximo del flujo de calor supera 400 mW. En particular, en el caso del ejemplo comparativo 1, el valor máximo del flujo de calor supera 600 mW. Los resultados muestran que los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 y 2 tienen excelente estabilidad a alta temperatura en comparación con los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 a 7.

[Ejemplo experimental 4: Evaluación del rendimiento de la batería]

- 15 Se mezclaron los materiales activos de electrodo positivo preparados respectivamente en los ejemplos y los ejemplos comparativos, negro de carbono como material conductor, y PVdF como aglutinante, en N-metilpirrolidona, que es un disolvente, en una razón en peso de 95:2,5:2,5 para preparar una composición para formar un electrodo positivo (viscosidad: 5.000 mPa·s), y se aplicó un colector de corriente de aluminio con la composición, se secó a 130 °C, y se laminó para fabricar un electrodo positivo.

- 20 Además, se mezclaron grafito natural como material activo de electrodo negativo, negro de carbono como material conductor, y PVdF como aglutinante en N-metilpirrolidona, que es un disolvente, en una razón en peso de 85:10:5 para preparar una composición para preparar un electrodo negativo, y la composición se aplicó sobre una superficie de un colector de corriente de cobre para preparar un electrodo negativo.

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

- 30 La batería secundaria de litio fabricada tal como se describió anteriormente se cargó y se descargó a 45 °C durante 30 ciclos en las condiciones de una tensión final de carga de 4,25 V, una tensión final de descarga de 2,5 V, y 0,3 C/0,3 C para medir la retención de capacidad ([%]) y la tasa de aumento de resistencia (DCIR [%]). Los resultados de la medición se muestran en las figuras 2 y 3. La figura 2 es un gráfico que muestra la retención de capacidad, y la figura 3 es un gráfico que muestra la tasa de aumento de resistencia.

- 35 Con referencia a las figuras 2 y 3, que es en el caso de la batería secundaria en la que se aplicaron los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 y 2, la retención de capacidad y la tasa de aumento de resistencia se redujeron significativamente a los 30 ciclos de carga/descarga en comparación con la batería secundaria en la que se aplicaron los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 a 7. Por tanto, puede confirmarse que se mejoraron las propiedades de vida útil a alta temperatura y las propiedades de resistencia.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, que comprende:
 - 5 preparar un óxido de litio y metal de transición que incluye níquel (Ni) y cobalto (Co), y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aluminio (Al), manganeso (Mn), y una combinación de los mismos;

aclarar el óxido de litio y metal de transición con agua para retirar los subproductos de litio presentes sobre la superficie del óxido de litio y metal de transición; y

10 someter el óxido de litio y metal de transición aclarado con agua a un tratamiento térmico a alta temperatura, en el que

el tratamiento térmico a alta temperatura incluye:

15 una sección de elevación de temperatura para realizar el tratamiento térmico mientras se eleva la temperatura;

una sección de mantenimiento para realizar el tratamiento térmico mientras se mantiene la temperatura elevada; y

20 una sección de enfriamiento para enfriar,

en el que la sección de elevación de temperatura ocupa del 20 al 30 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura; y la sección de mantenimiento ocupa del 40 al 50 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura.
 2. Método según la reivindicación 1, en el que la sección de enfriamiento ocupa del 20 al 30 % del tiempo total de tratamiento térmico a alta temperatura.
 3. Método según la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico a alta temperatura total es de 6 a 10 horas.
 4. Método según la reivindicación 1, en el que la temperatura de tratamiento térmico de la sección de mantenimiento es de 600 °C a 900 °C.
 5. Método según la reivindicación 1, en el que la velocidad de elevación de temperatura de la sección de elevación de temperatura es de 2 a 7 °C/min.
 6. Método según la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico a alta temperatura se realiza en una atmósfera de oxígeno que tiene una presión parcial de oxígeno del 80 % o más.
 7. Método según la reivindicación 1, en el que el aclarado se realiza usando de 50 a 100 partes en peso de agua pura basado en 100 partes en peso del óxido de litio y metal de transición
 8. Método según la reivindicación 1, en el que el óxido de litio y metal de transición está representado por la fórmula 1 a continuación:

[Fórmula 1]

$$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x1-y1-z1}\text{CO}_{x1}\text{M}^1_{y1}\text{M}^2_{z1}\text{M}^3_{q1}\text{O}_2$$

50 por lo que en la fórmula 1, M^1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, y una combinación de los mismos, y M^2 y M^3 son cada uno independientemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, W, Mo, y una combinación de los mismos, y $1,0 \leq a \leq 1,5$, $0 < x1 \leq 0,2$, $0 < y1 \leq 0,2$, $0 \leq z1 \leq 0,1$, $0 \leq q1 \leq 0,1$, y $0 < x1 + y1 + z1 \leq 0,2$.
 9. Método según la reivindicación 1, en el que el método comprende además:

60 mezclar el óxido de litio y metal de transición tratado térmicamente a alta temperatura con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en H_3BO_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 , y una combinación de los mismos, y tratar térmicamente la mezcla a una temperatura de 200 a 500 °C para formar una capa de recubrimiento sobre la superficie del óxido de litio y metal de transición.

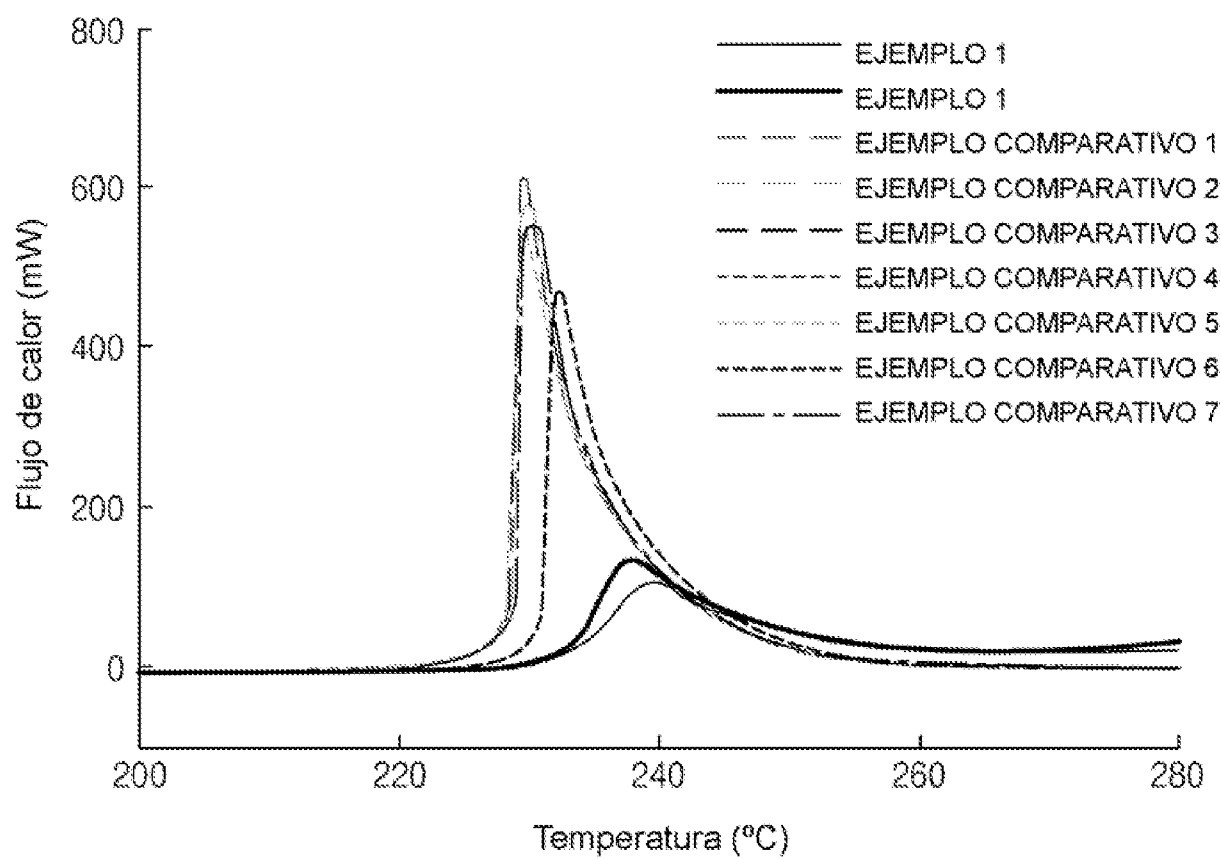


FIG. 1

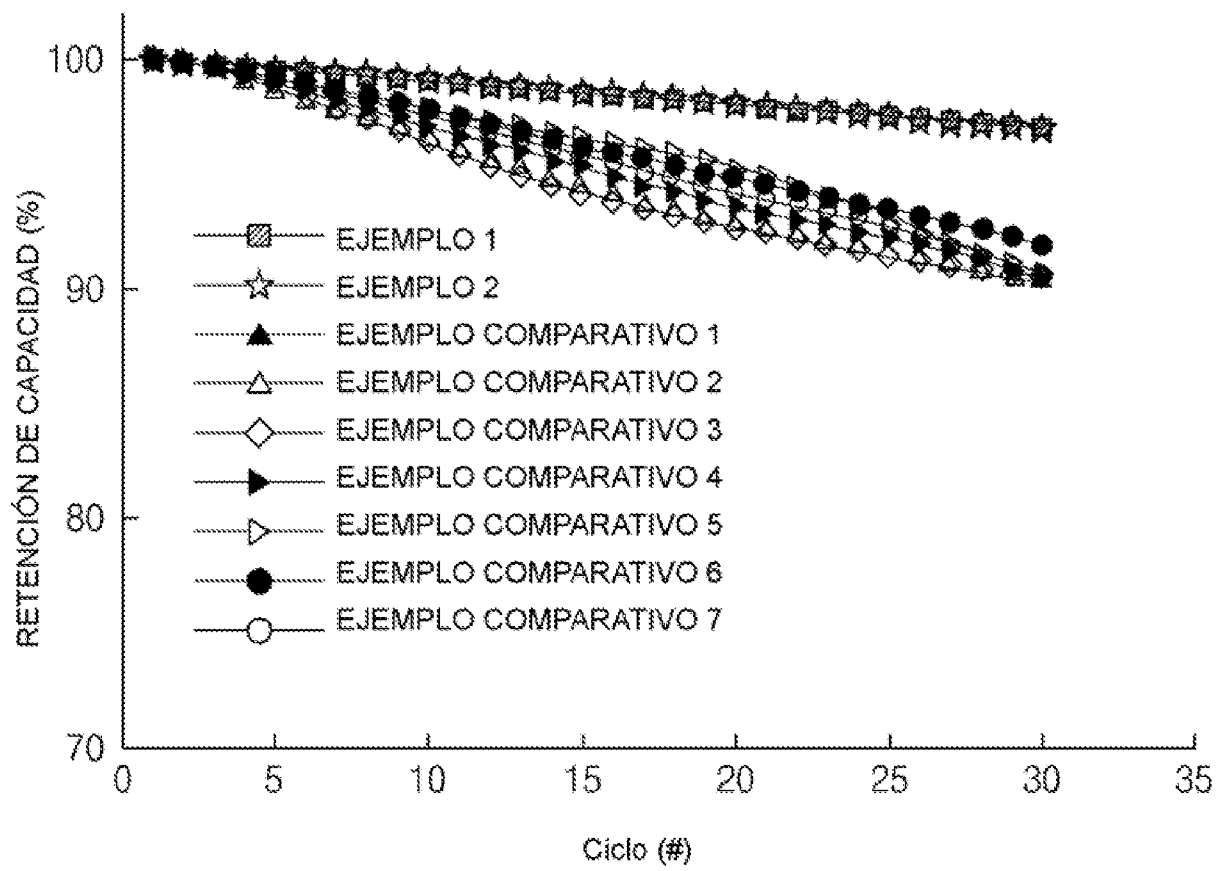


FIG. 2

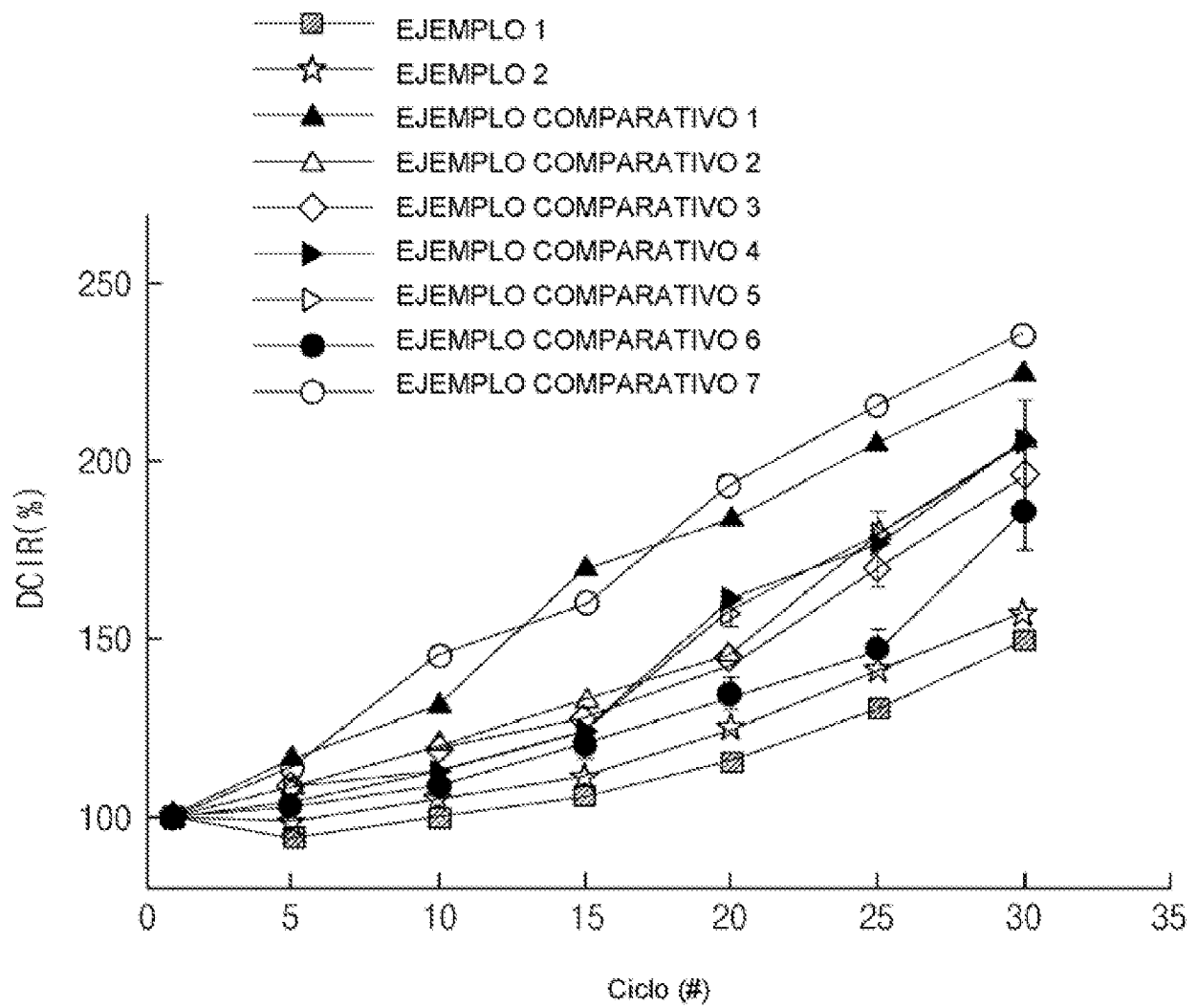


FIG. 3