

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 370**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2018** **PCT/KR2018/013852**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2019** **WO19093869**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2018** **E 18875679 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 3683191**

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

30 Prioridad:

13.11.2017 KR 20170150535

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
11.09.2024

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;
JUNG, WANG MO;
LEE, DONG HUN;
KIM, JI HYE;
KIM, DONG HWI;
CHO, HYUNG MAN y
HAN, JUNG MIN

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 978 370 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 material activo de electrodo positivo para batería secundaria

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria.

10 **Antecedentes de la técnica**

Con la reciente y rápida difusión de dispositivos electrónicos que usan una batería, tal como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, vehículos eléctricos y similares, la demanda de baterías secundarias pequeñas, de peso ligero y de capacidad relativamente alta está aumentando rápidamente. En particular, las baterías secundarias de litio se han convertido en el centro de atención como fuente de alimentación de accionamiento de dispositivos electrónicos portátiles debido a su peso ligero y alta densidad de energía. Por consiguiente, se ha llevado a cabo activamente investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de la batería secundaria de litio.

La batería secundaria de litio, en la que se llena un electrolito orgánico o un electrolito polimérico entre un electrodo positivo y un electrodo negativo compuestos por un material activo capaz de la intercalación y desintercalación de iones de litio, produce energía eléctrica a través de reacciones de reducción y oxidación acompañadas cuando los iones de litio se intercalan/desintercalan del electrodo positivo y el electrodo negativo.

Como material activo de electrodo positivo de la batería secundaria de litio, se ha usado un óxido de litio-cobalto (LiCoO_2), un óxido de litio-níquel (LiNiO_2), un óxido de litio-manganeso (LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), un compuesto de fosfato de litio-hierro (LiFePO_4), etc. Además, para mejorar la baja estabilidad térmica mientras se mantiene una excelente capacidad reversible de un óxido de litio-níquel (LiNiO_2), se ha desarrollado un óxido compuesto de litio-metal (a continuación en el presente documento, denominado simplemente "óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM" u "óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCA") preparado sustituyendo algo de níquel (Ni) con cobalto (Co) o manganeso (Mn)/aluminio (Al). Sin embargo, el óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM/a base de NCA convencionalmente desarrollado tiene una aplicación limitada debido a sus características de capacidad insuficientes.

Para resolver este problema, se ha realizado recientemente un estudio que se centra en aumentar la cantidad de níquel (Ni) contenida en el óxido de litio a base de NCM/a base de NCA. Sin embargo, en el caso de un óxido de litio a base de NCM/a base de NCA rico en Ni en el que se requiere formar níquel (Ni) que tenga un número de oxidación inicial de +3, existe la dificultad de que es necesario controlar estrictamente las condiciones de calcinación tales como la temperatura de calcinación, la atmósfera de calcinación, y similares porque el níquel (Ni) tiende a mantener un número de oxidación de +2. Además, a medida que aumenta el contenido de níquel (Ni), los cristales crecen rápidamente durante la calcinación, haciendo difícil controlar el tamaño de cristal, y puesto que se degradan la estabilidad estructural y la estabilidad química de un material activo de electrodo positivo, existe una limitación en la mejora de las características de capacidad y vida útil de una batería.

El documento KR 2016 0083616 A describe un precursor de un material activo de cátodo para una batería secundaria de litio que incluye Ni, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Co y Mn, y al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru y F.

50 **Divulgación****Problema técnico**

La presente invención se refiere a proporcionar un método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, que es capaz de aumentar fácilmente el grado de calcinación aliviando la sensibilidad a las condiciones de calcinación tales como la temperatura de calcinación, la atmósfera de calcinación, y similares en la preparación de un material activo de electrodo positivo usando un óxido compuesto de litio-metal de transición rico en Ni que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en moles o más para asegurar una alta capacidad, y capaz de mejorar la estabilidad estructural y la estabilidad química del material activo de electrodo positivo resultante.

60 **Solución técnica**

Según una realización de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, que incluye preparar un precursor de material activo de electrodo positivo que incluye níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn) y aluminio (Al); y formar un óxido compuesto de litio-metal de transición mezclando el precursor de material activo de electrodo positivo y una fuente de litio y realizar calcinación, en el que el precursor de material activo de electrodo positivo incluye níquel (Ni) en una cantidad del

60 % en moles o más de todo el elemento metálico, y la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo es de 1,105 a 1,30.

Efectos ventajosos

Según la presente invención, la sensibilidad a las condiciones de calcinación tales como la temperatura de calcinación, la atmósfera de calcinación, y similares se alivia en la preparación de un material activo de electrodo positivo usando un óxido compuesto de litio-metal de transición rico en Ni que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en moles o más para asegurar una alta capacidad, de modo que el grado de calcinación puede aumentarse fácilmente sin la dificultad de controlar estrictamente las condiciones de calcinación.

Además, aunque el material activo de electrodo positivo según la presente invención se prepara usando un óxido compuesto de litio-metal de transición rico en Ni, puede controlarse fácilmente el tamaño de cristal, y pueden mejorarse la estabilidad estructural y la estabilidad química del mismo.

Adicionalmente, una batería secundaria de litio fabricada usando el material activo de electrodo positivo preparado según la presente invención puede presentar características de capacidad inicial, eficiencia y vida útil mejoradas.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que ilustra la evaluación de las características de ciclo de baterías secundarias de litio usando materiales activos de electrodo positivo preparados según los ejemplos y los ejemplos comparativos.

Modo para la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención para promover el entendimiento de la presente invención. Los términos y las expresiones usados en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a los significados usados habitualmente o los significados en los diccionarios y deben interpretarse con significados y conceptos que son consecuentes con el alcance tecnológico de la invención basándose en el principio que los inventores pueden definir de manera apropiada conceptos de términos para describir la invención de la mejor manera.

Un método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la presente invención incluye (1) preparar un precursor de material activo de electrodo positivo que incluye níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn) y aluminio (Al); y (2) formar un óxido compuesto de litio-metal de transición mezclando el precursor de material activo de electrodo positivo y una fuente de litio y realizando la calcinación, en el que el precursor de material activo de electrodo positivo incluye níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en moles o más de todo el elemento metálico, y la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo es de 1,105 a 1,30.

Según la presente invención, en la preparación de un material activo de electrodo positivo usando un óxido compuesto de litio-metal de transición rico en Ni que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en moles o más para asegurar una alta capacidad, la sensibilidad a las condiciones de calcinación tales como la temperatura de calcinación, la atmósfera de calcinación, y similares se alivia ajustando la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo a de 1,105 a 1,30, de modo que el grado de calcinación pueda aumentarse fácilmente sin la dificultad de controlar estrictamente las condiciones de calcinación.

Aunque se prepara un material activo de electrodo positivo usando un óxido compuesto de litio-metal de transición rico en Ni según la presente invención, puede controlarse fácilmente el tamaño de cristal, y pueden mejorarse la estabilidad estructural y la estabilidad química del mismo.

Además, una batería secundaria de litio fabricada usando el material activo de electrodo positivo preparado según la presente invención puede presentar características de capacidad inicial, eficiencia y vida útil mejoradas.

Se describirá con detalle cada etapa del método de preparación de un material activo de electrodo positivo.

En primer lugar, en la etapa (1), se prepara un precursor de material activo de electrodo positivo que incluye níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn) y aluminio (Al).

En la presente invención, el precursor de material activo de electrodo positivo es un precursor de material activo de electrodo positivo rico en Ni que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en moles o más de todo el elemento metálico, más preferiblemente, en una cantidad del 80 % en moles o más de todo el elemento metálico. Como en la presente invención, un óxido compuesto de litio-metal de transición preparado usando un precursor de material activo de electrodo positivo rico en Ni que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en moles o más de todo el elemento metálico puede asegurar una alta capacidad.

Más específicamente, el precursor de material activo de electrodo positivo puede representarse mediante la fórmula química 1 a continuación.

5 [Fórmula química 1]
$$\text{Ni}_{1-(x_1+y_1+z_1)}\text{Co}_{x_1}\text{M}^a_{y_1}\text{M}^b_{z_1}(\text{OH})_2$$

En la fórmula química 1, M^a es Mn y Al, M^b es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Zr, W, Mg, Al, Ce, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Nb, Mo y Cr, $0 < x_1 \leq 0,4$, $0 < y_1 \leq 0,4$, $0 \leq z_1 \leq 0,1$ y $0 < x_1 + y_1 + z_1 \leq 0,4$.

10 En el precursor de material activo de electrodo positivo representado por la fórmula química 1, puede incluirse Ni en una cantidad de $1-(x_1+y_1+z_1)$, por ejemplo, $0,6 \leq 1-(x_1+y_1+z_1) < 1$. Cuando el contenido de Ni en el precursor de material activo de electrodo positivo representado por la fórmula química 1 es 0,6 o más, se asegura una cantidad de Ni suficiente para contribuir a la carga y descarga y, por tanto, puede obtenerse una alta capacidad. Más preferiblemente, puede incluirse Ni en una cantidad de $0,8 \leq 1-(x_1+y_1+z_1) \leq 0,99$. Como tal, puesto que el precursor de material activo de electrodo positivo usado en la presente invención es un compuesto rico en Ni que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en moles o más de todo el elemento metálico, que presenta alta sensibilidad a las condiciones de calcinación tales como la temperatura de calcinación, la atmósfera de calcinación, y similares y tenga una mayor dificultad para formar un material activo de electrodo positivo que asegure la estabilidad estructural y la estabilidad química en comparación con un caso en el que se incluye níquel (Ni) en una cantidad de menos del 60 % en moles, es más importante aumentar el grado de calcinación controlando las condiciones de calcinación.

20 En el precursor de material activo de electrodo positivo representado por la fórmula química 1, puede incluirse Co en una cantidad de x_1 , es decir, $0 < x_1 \leq 0,4$. Cuando el contenido de Co en el precursor de material activo de electrodo positivo representado por la fórmula química 1 es mayor de 0,4, pueden aumentar los costes. Al considerar que la inclusión de Co tiene el efecto de mejorar notablemente las características de capacidad, puede incluirse Co en una cantidad de, más específicamente, $0,05 \leq x_1 \leq 0,2$.

30 En el precursor de material activo de electrodo positivo representado por la fórmula química 1, M^a es Mn y Al. Estos elementos metálicos pueden mejorar la estabilidad de un material activo y, por consiguiente, pueden mejorar la estabilidad de una batería. Teniendo en cuenta el efecto de mejorar las características de vida útil, puede incluirse M^a en una cantidad de y_1 , es decir, $0 < y_1 \leq 0,4$. Cuando y_1 en el precursor de material activo de electrodo positivo representado por la fórmula química 1 es mayor de 0,4, pueden deteriorarse aún más las características de salida y las características de capacidad de una batería. Puede incluirse M^a en una cantidad de, más específicamente, $0,05 \leq y_1 \leq 0,2$.

35 En el precursor de material activo de electrodo positivo representado por la fórmula química 1, M^b puede ser un elemento dopante incluido en el precursor de material activo de electrodo positivo y puede incluirse en una cantidad de z_1 , es decir, $0 \leq z_1 \leq 0,1$.

40 El precursor de material activo de electrodo positivo usado en la presente invención es un precursor de material activo de electrodo positivo cuaternario que incluye esencialmente cuatro componentes: níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn) y aluminio (Al). En el aspecto de características de capacidad, eficiencia y vida útil, se usa un precursor de material activo de electrodo positivo cuaternario que incluye esencialmente cuatro componentes, níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn) y aluminio (Al), para la invención. Cuando un material activo de electrodo positivo se prepara usando el precursor de material activo de electrodo positivo cuaternario, puede mejorarse la estabilidad del material activo de electrodo positivo, y puede mejorarse la vida útil de la batería sin deteriorar las características de salida y las características de capacidad en comparación a cuando se prepara un material activo de electrodo positivo usando un material activo de electrodo positivo a base de NCM/NCA.

50 Posteriormente, en la etapa (2), se mezclan el precursor de material activo de electrodo positivo y una fuente de litio y se calcinan para formar un óxido compuesto de litio-metal de transición. En este caso, según la presente invención, se mezclan el precursor de material activo de electrodo positivo y la fuente de litio de tal manera que la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo sea de 1,105 a 1,30.

55 La fuente de litio puede ser sulfato, nitrato, acetato, carbonato, oxalato, citrato, haluro, hidróxido, oxihidróxido, etc. que contiene litio, y no está particularmente limitada siempre que pueda disolverse en agua. Los ejemplos específicos de la fuente de litio incluyen Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3COOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi , $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, etc., y estos compuestos pueden usarse solos o en una combinación de dos o más de los mismos.

60 Convencionalmente, la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo se ajusta generalmente a aproximadamente de 1,02 a 1,05. En este caso, la sensibilidad a las condiciones de calcinación tales como la temperatura de calcinación, la atmósfera de calcinación, y similares es alta; por tanto, cuando las condiciones de calcinación no se controlan de manera apropiada o no se satisfacen con una ligera desviación, existe la dificultad para formar níquel (Ni) que tenga un

número de oxidación inicial de +3 debido a la tendencia del níquel (Ni) a mantener un número de oxidación de +2 y asegurar el grado requerido de calcinación debido a un aumento rápido del tamaño de cristal y similares. Además, cuando se disminuye el grado de calcinación, no es posible obtener una capacidad suficientemente alta.

Para resolver estos problemas, en la preparación de un material activo de electrodo positivo usando un óxido compuesto de litio-metal de transición rico en Ni que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en moles o más en la presente invención, la sensibilidad a las condiciones de calcinación tales como la temperatura de calcinación, la atmósfera de calcinación, y similares se alivia ajustando la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo a de 1,105 a 1,30, de modo que el grado de calcinación puede aumentarse fácilmente sin la dificultad de controlar estrictamente las condiciones de calcinación. Además, aunque se prepara un material activo de electrodo positivo usando un óxido compuesto de litio-metal de transición rico en Ni según la presente invención, puede controlarse fácilmente el tamaño de cristal, y pueden mejorarse la estabilidad estructural y la estabilidad química. Basándose en los hechos, puede confirmarse que puede prepararse un material activo de electrodo positivo capaz de obtener de manera estable alta capacidad.

Cuando la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo es de 1,1 o menos, resulta muy difícil controlar las condiciones de calcinación para aumentar el grado de calcinación y también resulta difícil controlar el tamaño de cristal. Por consiguiente, no puede prepararse fácilmente un material activo de electrodo positivo que obtenga alta capacidad y asegure la estabilidad.

Más preferiblemente, la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo puede ser de 1,13 a 1,20.

La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura de calcinación de 700 a 900 °C, más preferiblemente de 750 a 850 °C.

Además, la calcinación puede llevarse a cabo mientras se eleva la temperatura hasta la temperatura de calcinación a una velocidad de elevación de temperatura de 2 a 10 °C/min, más preferiblemente de 3 a 7 °C/min.

Adicionalmente, la calcinación puede llevarse a cabo bajo una atmósfera de oxígeno, y, más específicamente, puede llevarse a cabo a la temperatura de calcinación descrita anteriormente bajo una atmósfera de oxígeno durante de 5 a 30 horas.

Posteriormente, el método puede incluir además, después de la formación de un óxido compuesto de litio-metal de transición rico en Ni tal como se describió anteriormente, lavar el óxido compuesto de litio-metal de transición para retirar un subproducto de litio residual.

En el caso del óxido compuesto de litio-metal de transición rico en Ni, aumenta la cantidad de un subproducto de litio que queda en forma de LiOH y Li₂CO₃ sobre la superficie del material activo de electrodo positivo, y esto puede conducir a la generación de gas y la aparición de un fenómeno de hinchamiento. Por tanto, el procedimiento de lavado puede realizarse para retirar un subproducto de litio residual.

El procedimiento de lavado puede realizarse, por ejemplo, añadiendo el óxido compuesto de litio-metal de transición a agua pura y agitando el mismo. En este caso, puede usarse agua pura en una cantidad de 30 a 300 partes en peso, más preferiblemente de 50 a 150 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del óxido compuesto de litio-metal de transición.

Además, el procedimiento de lavado puede realizarse a una temperatura de 30 °C o menos, preferiblemente de -10 °C a 30 °C durante un tiempo de aproximadamente 10 minutos a 1 hora. Cuando la temperatura y la duración del procedimiento de lavado están dentro de los intervalos anteriores, puede retirarse de manera eficaz el subproducto de litio.

Según la presente invención, puesto que la fuente de litio se añade de tal manera que la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo es de 1,105 a 1,30, puede aumentar la cantidad de un subproducto de litio residual. Sin embargo, el subproducto de litio residual puede no ser un gran problema, ya que puede ser eliminado a través de un procedimiento de lavado de este tipo.

Como tal, el material activo de electrodo positivo preparado usando un óxido compuesto de litio-metal de transición según la presente invención es un óxido compuesto de litio-metal de transición rico en Ni que contiene níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en moles o más, y puede obtenerse una alta capacidad debido a un grado mejorado de calcinación, y puede presentar una estabilidad estructural y una estabilidad química mejoradas. Además, una batería secundaria de litio fabricada usando el material activo de electrodo positivo preparado según la presente invención puede presentar características de capacidad inicial, eficiencia y vida útil mejoradas.

Según otra realización de la presente invención, se proporcionan un electrodo positivo para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio, que incluye el material activo de electrodo positivo preparado tal como se describió anteriormente.

Específicamente, el electrodo positivo incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo y que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

En el electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería y tenga conductividad. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede ser de acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata, o similares. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede prepararse generalmente con un grosor de 3 a 500 μm , y puede tener irregularidades finas en una superficie del mismo para aumentar la adhesión con el material activo de electrodo positivo. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en cualquiera de diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un material poroso, una espuma, un material textil no tejido, y similares.

Además, la capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un material conductor y un aglutinante además del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

El material conductor se usa para conferir conductividad a un electrodo, y no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería y tenga conductividad electrónica. Los ejemplos específicos del material conductor incluyen grafito tal como grafito natural, grafito artificial, etc.; materiales carbonosos tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, fibra de carbono, etc.; polvos o fibras de metales tales como cobre, níquel, aluminio, plata, etc.; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como óxido de zinc, titanato de potasio, etc.; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio, etc.; y polímeros conductores tales como derivados de polifenileno, etc. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. El material conductor puede incluirse generalmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso con respecto al peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El aglutinante sirve para aumentar la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y fuerza adhesiva entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente de electrodo positivo. Los ejemplos específicos del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidones, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, etc. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso con respecto al peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El electrodo positivo puede fabricarse según un método de fabricación general de electrodos positivos excepto por el uso del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente. Específicamente, el electrodo positivo puede fabricarse aplicando una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente y, opcionalmente, un aglutinante y un material conductor sobre un colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado y laminación. En este caso, los tipos y el contenido del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor son iguales que los descritos anteriormente.

El disolvente puede ser un disolvente generalmente usado en la técnica. Los ejemplos específicos del disolvente incluyen dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, agua, y similares, y estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. El disolvente se usa en una cantidad lo suficiente para tener el grado de viscosidad que permite que se disuelvan o dispersen el material activo de electrodo positivo, el material conductor y el aglutinante y dé como resultado posteriormente una excelente uniformidad del grosor tras la aplicación para fabricar un electrodo positivo, teniendo en cuenta el grosor de una suspensión aplicada y el rendimiento de fabricación.

Alternativamente, como otro método, el electrodo positivo puede fabricarse sometiendo a colada la composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre un soporte independiente y luego laminando una película obtenida desprendiéndose del soporte en un colector de corriente de electrodo positivo.

Según todavía otra realización de la presente invención, se proporciona un dispositivo electroquímico que incluye el electrodo positivo descrito anteriormente. El dispositivo electroquímico puede ser, específicamente, una batería, un condensador, o similares, más específicamente, una batería secundaria de litio.

La batería secundaria de litio incluye, específicamente, un electrodo positivo, un electrodo negativo proporcionado para estar orientado hacia el electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, y el electrodo positivo es el mismo tal como se describió anteriormente. Además, la batería secundaria de litio puede incluir además opcionalmente un receptáculo de batería que aloja un conjunto de electrodos del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador y un elemento de sellado para sellar el receptáculo de batería.

En la batería secundaria de litio, el electrodo negativo incluye un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería y tenga alta conductividad. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede ser cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, o cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata, o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede prepararse generalmente con un grosor de 3 a 500 μm , y, como el colector de corriente de electrodo positivo, puede tener irregularidades finas en una superficie del mismo para aumentar la adhesión con el material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en cualquiera de diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un material poroso, una espuma, un material textil no tejido, y similares.

La capa de material activo de electrodo negativo puede incluir opcionalmente un aglutinante y un material conductor además del material activo de electrodo negativo. La capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse, por ejemplo, aplicando, sobre el colector de corriente de electrodo negativo, una composición para formar un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, y, opcionalmente, un aglutinante y un material conductor y secando la composición; o sometiendo a colada la composición para formar un electrodo negativo en un soporte independiente y luego laminando una película obtenida desprendiéndose del soporte en un colector de corriente de electrodo negativo.

El material activo de electrodo negativo puede ser un compuesto capaz de intercalación y desintercalación reversible de los iones de litio. Los ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo incluyen materiales carbonosos tales como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizada, carbono amorfo, etc.; compuestos metálicos capaces de alearse con litio, tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, una aleación de Si, una aleación de Sn, una aleación de Al, etc.; óxidos metálicos capaces de dopar y desdopar litio, tal como SiO_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , óxido de vanadio, y óxido de litio-vanadio; y materiales compuestos que incluyen el compuesto metálico y el material carbonoso, tal como un material compuesto de Si-C y un material compuesto de Sn-C. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. Además, puede usarse una película delgada de metal de litio como material activo de electrodo negativo. Adicionalmente, carbono de baja cristalización, carbono de alta cristalización, y similares pueden usarse todos como material carbonoso. Los ejemplos representativos del carbono de baja cristalización incluyen carbono blando y carbono duro, y los ejemplos representativos del carbono de alta cristalización incluyen grafito natural o grafito artificial amorfo, en placas, en escamas, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono a base de brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase, y carbono calcinado a alta temperatura tal como coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo y similares.

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

En la batería secundaria de litio, el separador sirve para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporcionar una trayectoria de flujo para los iones de litio. El separador no está particularmente limitado siempre que se use como separador en una batería secundaria de litio habitual, y, en particular, se prefiere un separador que presenta baja resistencia a la migración de los iones de electrolito y tenga una excelente capacidad de impregnación por la disolución de electrolito. Específicamente, el separador puede ser una película polimérica porosa fabricada de un polímero a base de poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, un copolímero de etileno/metacrilato, etc., o una estructura apilada que tiene dos o más capas fabricadas de los mismos. Además, el separador puede ser un material textil no tejido poroso habitual, por ejemplo, un material textil no tejido fabricado de fibra de vidrio con un alto punto de fusión, fibra de poli(tereftalato de etileno), etc. Adicionalmente, para asegurar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, el separador puede ser un separador recubierto que incluye componentes cerámicos o materiales poliméricos, y opcionalmente, puede usarse en una estructura monocapa o multicapa.

El electrolito usado en la presente invención puede ser un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito sólido inorgánico, un electrolito inorgánico de tipo fundido, etc., que puede usarse en la fabricación de una batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a los mismos.

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

El disolvente orgánico no está particularmente limitado siempre que pueda actuar como medio capaz de hacer migrar iones implicados en una reacción electroquímica de una batería. Los ejemplos específicos del disolvente orgánico incluyen disolventes a base de éster tales como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona, etc.; disolventes a base de éter tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, etc.; disolventes a base de cetona tales como ciclohexanona, etc.; disolventes a base de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, fluorobenceno, etc.; disolventes a base de carbonato tales como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), etc.; disolventes a base de alcohol tales como alcohol etílico, alcohol isopropílico, etc.; nitrilos tales como R-CN (R es un grupo hidrocarburo de C2 a C20 con una estructura lineal, ramificada o cíclica y puede incluir un anillo aromático con dobles enlaces o un enlace éter), etc.; amidas tales como dimetilformamida, etc.; dioxolano tal como 1,3-dioxolano, etc.; y sulfolano. Entre estos compuestos, se prefiere el disolvente a base de carbonato, y se prefieren más una mezcla de un carbonato cíclico que tiene alta conductividad iónica y una alta constante dieléctrica, que son capaces de aumentar el rendimiento de carga y descarga de una batería (por ejemplo, EC, PC, etc.), y un compuesto a base de carbonato lineal con baja viscosidad (por ejemplo, EMC, DMC, DEC, etc.). En este caso, cuando el carbonato cíclico y el carbonato de cadena se mezclan en una razón volumétrica de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, puede presentarse un excelente rendimiento de una disolución de electrolito.

La sal de litio no está particularmente limitada siempre que pueda proporcionar un ion de litio usado en una batería secundaria de litio. Los ejemplos específicos de la sal de litio incluyen LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, etc. La concentración de la sal de litio está preferiblemente dentro de 0,1 a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está dentro del intervalo anterior, el electrolito tiene una conductividad y viscosidad apropiadas y, por tanto, puede presentarse un excelente rendimiento del electrolito y puede hacerse migrar de manera eficaz los iones de litio.

Además de los componentes descritos anteriormente, para el propósito de mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir una disminución en la capacidad de la batería, mejorar la capacidad de descarga de la batería, y similares, el electrolito puede incluir además uno o más aditivos tales como un compuesto a base de carbonato de haloalquileno tal como carbonato de difluoroetileno, etc., piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, un éter cíclico, etilendiamina, n-gluma, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzoceno, azufre, tintes de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éteres de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, etc. En este caso, los aditivos pueden incluirse en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso con respecto al peso total del electrolito.

Tal como se describió anteriormente, puesto que la batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención presenta de manera estable una excelente capacidad de descarga, excelentes características de salida y una excelente tasa de retención de capacidad, es útil en dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales, etc. y vehículos eléctricos tales como vehículos eléctricos híbridos (HEV), etc.

Por consiguiente, según aún otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio descrita anteriormente como celda unitaria y un bloque de baterías que incluye la misma.

El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuentes de alimentación de uno cualquiera o más de dispositivos de tamaño mediano a grande entre herramientas eléctricas; vehículos eléctricos incluyendo vehículos eléctricos (EV), HEV y vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV); y un sistema para almacenar energía eléctrica.

A continuación en el presente documento, las realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención se describirán con detalle de modo que los expertos habituales en la técnica puedan llevar a cabo fácilmente la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención puede implementarse de diversas formas, y no se pretende que las realizaciones a modo de ejemplos limiten la presente invención a las mismas.

Ejemplo 1

Se colocaron $\text{Ni}_{0,86}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,02}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2$ como precursor de material activo de electrodo positivo y LiOH como fuente de litio en una mezcladora Henschel (700 l) de modo que la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo era de 1,15, y se mezclaron a 300 rpm centrales durante 20 minutos. Se colocó el polvo mezclado en un crisol de alúmina con un tamaño de 330 mm x 330 mm, se elevó la temperatura en el interior del crisol a 5 °C/min, y se llevó a cabo la calcinación bajo una atmósfera de oxígeno (O_2) a 790 °C durante 10 horas para preparar un óxido compuesto de litio-metal de transición.

Se colocaron 300 g del óxido compuesto de litio-metal de transición así preparado en 240 ml de agua pura a 10 °C, se lavó agitando durante 30 minutos, y se filtró durante 20 minutos. Se secó el óxido compuesto de litio-metal de

transición así filtrado en un horno de vacío a 130 °C durante 10 horas 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 porque se colocaron $\text{Ni}_{0,86}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,02}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2$ como precursor de material activo de electrodo positivo y LiOH como fuente de litio en una mezcladora de modo que la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo fue de 1,20.

Ejemplo 3

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se colocaron $\text{Ni}_{0,86}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,02}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2$ como precursor de material activo de electrodo positivo y LiOH como fuente de litio en una mezcladora de modo que la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo fue de 1,105.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se colocaron $\text{Ni}_{0,86}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,02}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2$ como precursor de material activo de electrodo positivo y LiOH como fuente de litio en una mezcladora de modo que la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo fue de 1,02.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se colocaron $\text{Ni}_{0,86}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,02}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2$ como precursor de material activo de electrodo positivo y LiOH como fuente de litio en una mezcladora de modo que la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo fue de 1,05.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se colocaron $\text{Ni}_{0,86}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,02}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2$ como precursor de material activo de electrodo positivo y LiOH como fuente de litio en una mezcladora de modo que la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo fue de 1,08.

Ejemplo comparativo 4

Se mezclaron 30 g de $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}(\text{OH})_2$ como precursor de material activo de electrodo positivo y 13,80 g de $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ y se calcinaron bajo una atmósfera oxidante a 700 °C durante 10 horas para obtener $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo.

[Ejemplo de preparación: Fabricación de batería secundaria de litio]

Se mezclaron cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados según los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4, negro de carbono como material conductor, y PVDF como aglutinante en N-metilpirrolidona como disolvente en una razón en peso de 95:2,5:2,5 para preparar una mezcla de electrodo positivo (viscosidad: 5.000 mPa·s), y se aplicó la mezcla sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio, se secó a 130 °C, y luego se laminó para fabricar un electrodo positivo.

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

Se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo así fabricados para fabricar un conjunto de electrodos, se dispuso el conjunto de electrodos en una carcasa, y luego se inyectó una disolución de electrolito en el interior de la carcasa para fabricar una batería secundaria de litio. En este caso, se preparó la disolución de electrolito disolviendo hexafluorofosfato de litio 1,0 M (LiPF_6) en un disolvente orgánico compuesto por carbonato de etileno/carbonato de dimetilo/carbonato de etilmetilo (razón de mezclado de EC/DMC/EMC=3/4/3).

[Ejemplo experimental 1: Evaluación de la capacidad y eficiencia de la batería]

Se sometió la celda de batería secundaria de litio (celda completa) fabricada usando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados según los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4 tal como se describieron anteriormente a una prueba de carga y descarga para medir la capacidad inicial y la eficiencia inicial a 0,2C, y los resultados de la misma se muestra en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Capacidad de carga (mAh/g)(0,2C)	230,1	231,2	230,7	228,4	229,3	229,6	221,2
Capacidad de descarga (mAh/g)(0,2C)	205,4	205,5	205,7	202,2	203,4	203,6	190,2
Eficiencia (%) (0,2C)	89,3	88,9	89,2	88,5	88,7	88,7	86,0

* Temperatura: 25 °C, carga: 420 mg/25 cm², tensión: 4,25 V

Haciendo referencia a la tabla 1, los ejemplos 1 a 3, en los que la razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a un elemento metálico (M) era mayor de 1,1, presentaron una capacidad y eficiencia iniciales ligeramente mayores en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 4 en los que la razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a un elemento metálico (M) fue de 1,1 o menos.

[Ejemplo experimental 2: Evaluación de características de vida útil]

Se cargó la celda de batería secundaria de litio (celda completa) fabricada tal como se describió anteriormente a 45 °C en el modo de CC/CV de 0,5C hasta que se alcanzaron 4,25 V, se realizó el corte a 0,55C, y se descargó a una corriente constante de 1,0C hasta que se alcanzaron 2,5 V. Mientras se realizaban 30 ciclos de la carga y descarga, se midió la tasa de retención de capacidad (%) de la batería. Los resultados de la misma se muestran en la figura 1.

Haciendo referencia a la figura 1, puede confirmarse que los ejemplos 1 a 3, en los que la razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a un elemento metálico (M) era mayor de 1,1, presentaron una mayor tasa de retención de capacidad según el número de ciclo en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 4 en los que la razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a un elemento metálico (M) era de 1,1 o menos. Es decir, puede observarse que los ejemplos 1 a 3, en los que la razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a un elemento metálico (M) era mayor de 1,1, presentaron características de vida útil significativamente mejoradas.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el método:
 - 5 preparar un precursor de material activo de electrodo positivo que incluye níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn) y aluminio (Al); y
 - 10 formar un óxido compuesto de litio-metal de transición mezclando el precursor de material activo de electrodo positivo y una fuente de litio y realizar calcinación,
 - 15 en el que el precursor de material activo de electrodo positivo incluye níquel (Ni) en una cantidad del 60 % en moles o más de todo el elemento metálico, y
 - la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo es de 1,105 a 1,30.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la razón molar (Li/M) de litio (Li) de la fuente de litio con respecto a todo el elemento metálico (M) del precursor de material activo de electrodo positivo es de 1,13 a 1,20.
3. Método según la reivindicación 1, en el que el precursor de material activo de electrodo positivo incluye níquel (Ni) en una cantidad del 80 % en moles o más de todo el elemento metálico.
- 25 4. Método según la reivindicación 1, en el que el precursor de material activo de electrodo positivo se representa por la fórmula química 1 a continuación:

[Fórmula química 1]

$Ni_{1-(x1+y1+z1)}CO_{x1}M^a_{y1}M^b_{z1}(OH)_2$

 - 30 en la que M^a es Mn y Al, M^b es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Zr, W, Mg, Al, Ce, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Nb, Mo y Cr, y $0 < x1 \leq 0,4$, $0 < y1 \leq 0,4$, $0 \leq z1 \leq 0,1$ y $0 < x1 + y1 + z1 \leq 0,4$.
5. Método según la reivindicación 1, en el que la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de calcinación de 700 a 900 °C.
- 35 6. Método según la reivindicación 1, en el que la calcinación se lleva a cabo mientras que se eleva la temperatura hasta la temperatura de calcinación a una velocidad de elevación de temperatura de 2 a 10 °C/min.
- 40 7. Método según la reivindicación 1, en el que la calcinación se lleva a cabo bajo una atmósfera de oxígeno.
8. Método según la reivindicación 1, que comprende además, después de la formación de un óxido compuesto de litio-metal de transición, lavar el óxido compuesto de litio-metal de transición.

【FIG. 1】

