

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 702**

51 Int. Cl.:

**C01G 51/00** (2006.01)

**H01M 4/525** (2010.01)

**H01M 4/485** (2010.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2018 PCT/KR2018/010012**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2019 WO19059552**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2018 E 18858198 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024 EP 3671917**

54 Título: **Material activo de cátodo para batería secundaria, método de preparación del mismo y batería secundaria de litio que lo comprende**

30 Prioridad:

**19.09.2017 KR 20170120659**

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

**01.07.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JO, CHI HO;  
YOU, MIN KYU;  
PARK, SUNG BIN;  
HUR, HYUCK;  
HWANG, JIN TAE y  
JUNG, WANG MO**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 2 974 702 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Material activo de cátodo para batería secundaria, método de preparación del mismo y batería secundaria de litio que lo comprende

5

**Campo técnico**

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

10

**Antecedentes de la técnica**

Recientemente, con la rápida difusión de dispositivos electrónicos que emplean una batería, tal como un teléfono móvil, un ordenador portátil y un vehículo eléctrico, está aumentando rápidamente la demanda de una batería secundaria que sea de tamaño pequeño, peso ligero y capacidad relativamente alta. Particularmente, una batería secundaria de litio es ligera y tiene una alta densidad de energía, por lo que está atrayendo la atención como fuente de energía para dispositivos portátiles. Por consiguiente, están llevándose a cabo activamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de una batería secundaria de litio.

15

La batería secundaria de litio significa una batería que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo capaz de intercalar/desintercalar iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de intercalar/desintercalar iones de litio y un electrolito que contiene iones de litio en un conjunto de electrodos en el que se interpone un separador microporoso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

20

25

Como material activo de electrodo positivo de la batería secundaria de litio, se usa un óxido de metal de transición de litio, y como material activo de electrodo negativo, se usa un metal de litio, una aleación de litio, un carbono cristalino o amorfo, un compuesto de carbono o similares. El material activo se aplica sobre un colector de corriente de electrodo con un grosor y longitud apropiados, o el propio material activo se aplica en forma de película y se envuelve o se lamina junto con el separador como aislante para formar un grupo de electrodos. Después de eso, el grupo de electrodos se coloca en una lata o recipiente similar y luego se añade el electrolito para preparar una batería secundaria.

30

Como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de litio que está investigándose y usándose activamente en la actualidad, existe un óxido de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) que tiene una estructura laminada. El óxido de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) tiene ventajas de alta tensión operativa y excelentes características de capacidad, pero tiene la desventaja de que las características térmicas del mismo se deterioran debido a la desestabilización de la estructura cristalina provocada por la deslitiación, y la estructura se vuelve inestable a alta tensión. Además, el número de oxidación de Co aumenta hasta 4+ y se oxida en el momento de la carga, y debido a una reacción secundaria con el electrolito, el óxido de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) tiene problemas porque la estabilidad de la superficie se deteriora y la vida útil se reduce.

35

40

Recientemente, está aumentando la demanda de baterías secundarias de litio de alta capacidad. En el caso de un óxido de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), a diferencia de un material activo de electrodo positivo ternario, la capacidad del mismo sólo puede aumentarse aumentando la tensión, por lo que es necesario asegurar la estabilidad estructural incluso con una tensión de 4,5 V o más, que es superior a la convencional de 4,45 V o menos. Al mismo tiempo, existe la necesidad de desarrollar un óxido de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) que pueda evitar la reacción secundaria con el electrolito para mejorar la estabilidad de la superficie y mejorar las características de vida útil y la estabilidad a alta temperatura/alta tensión.

45

50

El documento de patente 1 divulga un material activo positivo para una batería de litio recargable que incluye una primera capa de óxido ubicada en una superficie de la primera partícula de óxido y que incluye un segundo óxido que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo de Mg, Al, Ga y combinaciones de los mismos y al menos un elemento seleccionado del grupo de Ti, Zr y combinaciones de los mismos.

55

El documento de patente 2 divulga un material activo de electrodo positivo preparado mezclando un compuesto que contiene litio, un compuesto que contiene un metal de transición para ponerse en una disolución sólida y un compuesto que contiene un elemento metálico diferente del metal de transición, y cociendo la mezcla para formar partículas de óxido compuestas, depositando un compuesto que contiene al menos un elemento seleccionado de entre S, P y F sobre las superficies de las partículas, y cociendo las partículas.

60

El documento de patente 3 divulga un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye un óxido complejo de litio y cobalto que contiene un metal alcalinotérreo y un metal de transición en una razón de mezcla predeterminada, y un método para preparar el mismo que incluye mezclar una sal de litio, un precursor de metal de transición y una sal de metal alcalinotérreo para formar una mezcla, y realizar al menos un tratamiento térmico sobre la mezcla.

65

El documento no de patente 1 informa sobre un material catódico con gradiente de concentración para baterías de litio recargables basándose en un óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso en capas que tiene una masa central rica en Ni y una capa exterior rica en Mn con una concentración de Ni decreciente y concentraciones de Mn y Co crecientes a medida que se acerca a la superficie.

Documento de patente 1: EP 3 217 453 A1

Documento de patente 2: US 2013/0323596 A1

Documento de patente 3: US 2013/0022869 A1

Documento no de patente 1: Sun *et al.*, 2009, Nature Materials 8, 320-324

## Divulgación de la invención

### Problema técnico

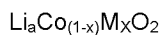
Un aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo elaborado de óxido de litio y cobalto (LiCoO<sub>2</sub>) que tiene una excelente estabilidad estructural, particularmente, un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que puede evitar el cambio estructural incluso a una alta tensión de 4,5 V o más y mejorar eficazmente la estabilidad de la superficie para mejorar las características y asegurar la estabilidad a alta temperatura y alta tensión y un método para preparar el mismo.

### Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, siendo el material activo de electrodo positivo un óxido a base de litio y cobalto que incluye un elemento dopante M, en el que una partícula de óxido a base de litio y cobalto contiene el elemento dopante M en una cantidad de 3.000 ppm o más, en el que en una porción masiva correspondiente al 90 % de un lado del núcleo entre el radio desde un núcleo de la partícula hasta una superficie de la misma, el elemento dopante M en la partícula de óxido a base de litio y cobalto está contenida a una concentración constante, y en una porción de superficie desde la superficie de la partícula hasta 100 nm en la dirección del núcleo, el elemento dopante M está contenido a una concentración igual o superior a la de la porción masiva y tiene una gradiente de concentración en el que la concentración del mismo disminuye gradualmente en la dirección del núcleo desde la superficie de la partícula, y

en el que la partícula de óxido a base de litio y cobalto está representada por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



en la fórmula 1,  $0,95 \leq a \leq 1,05$ ,  $0 < x \leq 0,2$  y M es al menos seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti, Zr, Mg, Nb, Ba, Ca y Ta.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar el material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de la invención reivindicada, incluyendo el método: preparar un precursor de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o CoOOH dopado con un elemento dopante M en una cantidad de 1.000 ppm o más; mezclar el precursor de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o CoOOH dopado con una materia prima de litio y realizar un primer tratamiento térmico para preparar un óxido a base de litio y cobalto que incluye el elemento dopante M; y mezclar el óxido a base de litio y cobalto con una materia prima del elemento dopante M y realizar un segundo tratamiento térmico para preparar un óxido a base de litio y cobalto cuya superficie está dopada adicionalmente con el elemento dopante M.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo y una batería secundaria, cada uno de los cuales incluye el material activo de electrodo positivo.

### Efectos ventajosos

Un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la presente invención tiene una excelente estabilidad estructural y, particularmente, puede evitar un cambio estructural incluso a una alta tensión de 4,5 V o más y mejorar eficazmente la estabilidad de la superficie para mejorar las características de vida útil y asegurar la estabilidad a alta temperatura y alta tensión.

### Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos adjuntos a la memoria descriptiva ilustran ejemplos preferidos de la presente invención, por

ejemplo, y sirven para permitir que los conceptos técnicos de la presente invención se comprendan mejor junto con la descripción detallada de la invención que se proporciona a continuación y, por tanto, la presente invención no debe interpretarse sólo con asuntos en tales dibujos.

5 La figura 1 es una vista esquemática que ilustra un gradiente de concentración de un elemento dopante M dependiendo del radio de una partícula de material activo de electrodo positivo según una realización de la presente invención;

10 las figuras 2 y 3 son gráficos que muestran una razón de un elemento dopante M/Co realizando análisis XPS de materiales activos de electrodo positivo preparados según los ejemplos 1 y 2, respectivamente;

la figura 4 es un gráfico que mide el grado de disolución de Co de materiales activos de electrodo positivo preparados según el ejemplo y el ejemplo comparativo; y

15 la figura 5 es un gráfico que evalúa las características de vida útil de celdas de batería secundaria preparadas usando materiales activos de electrodo positivo preparados según el ejemplo y el ejemplo comparativo.

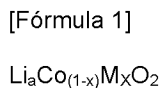
**Modo para llevar a cabo la invención**

20 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle para facilitar la comprensión de la presente invención. Los términos y palabras usados en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a términos comunes o de diccionario y el inventor debe definir adecuadamente el concepto del término para describir su invención de la mejor manera posible. La presente invención debe interpretarse según el significado y concepto coherentes con la idea técnica de la presente invención.

25 Un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de la presente invención se prepara mediante un método que incluye: preparar un precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{CoOOH}$  dopado con un elemento dopante M en una cantidad de 1.000 ppm o más; mezclar el precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{CoOOH}$  dopado con una materia prima de litio y realizar un primer tratamiento térmico para preparar un óxido a base de litio y cobalto que incluye el elemento dopante M; y mezclar el óxido a base de litio y cobalto con una materia prima del elemento dopante M y realizar un segundo tratamiento térmico para preparar un óxido a base de litio y cobalto cuya superficie está dopada adicionalmente con el elemento dopante M.

35 El material activo de electrodo positivo así preparado según la presente invención es un óxido a base de litio y cobalto que incluye el elemento dopante M, e incluye una partícula de óxido a base de litio y cobalto que contiene el elemento dopante M en una cantidad de 3.000 ppm o más. En una porción masiva correspondiente al 90 % de un lado del núcleo entre el radio desde un núcleo de la partícula hasta una superficie de la partícula, el elemento dopante M en la partícula de óxido a base de litio y cobalto está contenido a una concentración constante, y en una porción de superficie desde la superficie de la partícula hasta 100 nm en la dirección del núcleo, el elemento dopante M está contenido a una concentración igual o superior a la de la porción masiva, y tiene una concentración en la que la concentración del mismo se reduce gradualmente en gradiente en la dirección del núcleo desde la superficie de la partícula, y

45 en el que la partícula de óxido a base de litio y cobalto está representada por la fórmula 1:



50 en la fórmula 1,  $0,95 \leq a \leq 1,05$ ,  $0 < x \leq 0,2$  y M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste Al, Ti, Zr, Mg, Nb, Ba, Ca y Ta.

55 El material activo de electrodo positivo de la presente invención puede prevenir un cambio estructural del óxido a base de litio y cobalto al contener el elemento dopante M a una concentración constante y un alto contenido en la porción masiva de la partícula, y puede mejorar efectivamente la estabilidad de la superficie, conteniendo el elemento dopante M en un contenido superior en la porción de superficie de la partícula de modo que la partícula de material activo de electrodo positivo tenga un gradiente de concentración.

60 A continuación se describirá en detalle paso a paso un método para preparar un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio de la presente invención.

<Dopado del precursor>

65 Un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de la presente invención se prepara usando un precursor dopado con una cantidad elevada de elemento dopante M en una cantidad de 1.000 ppm o más.

5 El precursor dopado con el elemento dopante M en una cantidad de 1.000 ppm o más puede prepararse coprecipitando la materia prima del elemento dopante M juntos en la formación del precursor para realizar el dopado del precursor. En la etapa de coprecipitación del precursor, la materia prima del elemento dopante M se añade para realizar el dopado del precursor, de modo que el elemento dopante M pueda doparse intensamente a una concentración constante dentro del precursor.

Para el dopado del precursor, en primer lugar se prepara una disolución formadora de precursor que incluye un material de partida que contiene cobalto y la materia prima del elemento dopante M.

10 El material de partida que contiene cobalto puede incluir un sulfato, haluro, acetato, sulfuro, hidróxido, óxido, oxihidróxido o similares que contienen cobalto, y no está particularmente limitado siempre que sea soluble en agua. Por ejemplo, el material de partida que contiene cobalto puede ser  $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , o similares, y puede usarse cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

15 La materia prima del elemento dopante M puede ser sulfato, nitrato, acetato, haluro, hidróxido, oxihidróxido o similares que contienen el elemento dopante M, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El elemento dopante M puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti, Zr, Mg, Nb, Ba, Ca y Ta, y más preferiblemente el elemento dopante M puede ser Al, Ti o Mg.

20 La disolución formadora de precursor puede prepararse añadiendo el material de partida que contiene cobalto y la materia prima del elemento dopante M a un disolvente, específicamente agua o una mezcla de agua y una disolución orgánica (específicamente, alcohol o similar) capaz de mezclarse uniformemente con agua. Alternativamente, la disolución formadora de precursor puede proporcionarse preparando una solución que incluye el material de partida que contiene cobalto y una solución que incluye la materia prima del elemento dopante M, respectivamente, y luego mezclando las disoluciones preparadas.

25 La materia prima del elemento dopante M puede añadirse en una cantidad del 0,1 al 1,0 % en peso, más preferiblemente del 0,1 al 0,5 % en peso y lo más preferiblemente del 0,2 al 0,35 % en peso, con respecto a la cantidad total del elemento de partida que contiene cobalto y la materia prima del elemento dopante M.

A continuación, la disolución formadora de precursor puede coprecipitarse para formar un precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{CoOOH}$  dopado con el elemento activo M en una cantidad de 1.000 ppm o más.

35 Específicamente, la disolución formadora de precursor puede añadirse a un reactor, y puede añadirse un agente quelante y una disolución acuosa básica para preparar un precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{CoOOH}$  dopado con el elemento dopante M mediante la reacción de coprecipitación.

40 El agente quelante puede incluir  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{CO}_3$ , o similares, y uno cualquiera de los mismos puede usarse solo o puede usarse una mezcla de dos o más de los mismos. Además, el agente quelante puede usarse en forma de una disolución acuosa. En este caso, como ejemplo de disolvente, puede usarse agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (específicamente, alcohol, etc.) capaz de mezclarse uniformemente con agua.

45 El compuesto básico es un hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo, tal como  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , o un hidrato del mismo, y uno cualquiera de los mismos puede usarse solo o puede usarse una mezcla de dos o más de los mismos. El compuesto básico también puede usarse en forma de una disolución acuosa. En este caso, como ejemplo de disolvente, puede usarse agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (específicamente, alcohol, etc.) capaz de mezclarse uniformemente con agua. En este caso, la concentración de la disolución acuosa básica puede ser de 2 M a 10 M.

50 La reacción de coprecipitación para preparar el precursor de material activo de electrodo positivo puede realizarse en una condición de pH 10 a pH 12. Cuando el pH está más allá del intervalo anterior, el tamaño del precursor de material activo de electrodo positivo que va a prepararse puede cambiarse o puede producirse la escisión de la partícula. Más específicamente, la reacción de coprecipitación puede realizarse en una condición de pH 11 a pH 12. El ajuste de pH anterior puede controlarse mediante la adición de la disolución acuosa básica.

55 La reacción de coprecipitación para preparar el precursor del material activo de electrodo positivo puede realizarse bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno en un intervalo de temperatura de 30 °C a 80 °C. Para aumentar la velocidad de reacción durante la reacción, opcionalmente puede realizarse un procedimiento de agitación. En este caso, la velocidad de agitación puede ser de 100 rpm a 2000 rpm.

60 Como resultado de la reacción de coprecipitación, se forma un precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{CoOOH}$  dopado con el elemento dopante M. La cantidad del elemento dopante M dopado en el precursor puede ser de 1.000 ppm o más, más preferiblemente de 3.000 a 6.000 ppm. Al realizar el dopado del precursor tal como se describió anteriormente, el elemento dopante M puede estar fuertemente dopado. Además, el precursor así preparado puede doparse

uniformemente con el elemento dopante M sin un gradiente de concentración desde el núcleo de la partícula precursora de material activo de electrodo positivo hasta la superficie de la misma.

5 El precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{CoOOH}$  se separa según un método típico, y luego puede realizarse opcionalmente un procedimiento de secado. En este caso, el procedimiento de secado puede realizarse a de  $110\text{ }^\circ\text{C}$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante de 15 a 30 horas.

<Primer tratamiento térmico - Preparación de óxido a base de litio y cobalto>

10 A continuación, se prepara un óxido a base de litio y cobalto mezclando el precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{CoOOH}$  dopado con el elemento dopante M en una cantidad de 1.000 ppm o más con la materia prima de litio y realizando un primer tratamiento térmico.

15 Como materia prima de litio, pueden usarse un sulfato que contiene litio, un nitrato que contiene litio, un acetato que contiene litio, un carbonato que contiene litio, un oxalato que contiene litio, un citrato que contiene litio, un haluro que contiene litio, un hidróxido que contiene litio, un oxihidróxido que contiene litio o similares, y la materia prima de litio no está particularmente limitada siempre que pueda disolverse en agua. Específicamente, la materia prima de litio puede ser  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  o similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

20 Además, la cantidad de materia prima de litio que va a usarse puede determinarse dependiendo de la cantidad de litio y del elemento metálico (Co, etc.) excluyendo el litio, en el óxido a base de litio y cobalto que finalmente va a prepararse. Específicamente, el óxido a base de litio y cobalto que va a prepararse finalmente puede usarse en una cantidad tal que la razón molar (razón molar de litio/elemento metálico) de litio con respecto al elemento metálico  
25 excluyendo el litio sea de 0,98 a 1,1.

Por otra parte, cuando se mezclan el precursor y la materia prima de litio, opcionalmente puede añadirse adicionalmente un agente de sinterización. Específicamente, el agente de sinterización puede ser un compuesto que incluya iones de amonio, tales como  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; un óxido metálico tal como  $\text{B}_2\text{O}_3$  o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; un haluro metálico tal como  $\text{NiCl}_2$  o  $\text{CaCl}_2$ , o similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El agente de sinterización puede usarse en una cantidad de 0,01 a 0,2 moles, con respecto a 1 mol del precursor. Cuando la cantidad del agente de sinterización es extremadamente inferior a 0,01 moles, el efecto de mejorar las propiedades de sinterización del precursor de material activo de electrodo positivo puede ser insignificante, y cuando la cantidad del agente de sinterización es extremadamente superior a 0,2 moles, el rendimiento como material activo de electrodo positivo puede deteriorarse debido a la cantidad  
35 excesiva de agente de sinterización y la capacidad inicial de la batería puede reducirse durante la carga y descarga.

Además, cuando se mezclan el precursor y la materia prima de litio, opcionalmente puede añadirse adicionalmente un agente eliminador de humedad. Específicamente, los ejemplos del agente eliminador de humedad incluyen ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido maleico o similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El agente eliminador de humedad puede usarse en una cantidad de 0,01 a 0,2 moles, con respecto a 1 mol del precursor.

45 El primer tratamiento térmico puede realizarse entre  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ , y más preferiblemente entre  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando la temperatura del primer tratamiento térmico es inferior a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , la capacidad de descarga por unidad de peso, las características del ciclo y la tensión operativa pueden disminuir debido al resto de materias primas sin reaccionar. Cuando la temperatura excede los  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , el aumento en el tamaño de las partículas puede resultar en una disminución en la capacidad y un deterioro en las características de velocidad.

50 El primer tratamiento térmico puede realizarse durante de 5 horas a 30 horas en una atmósfera oxidante tal como aire u oxígeno.

En el óxido a base de litio y cobalto preparado usando el precursor dopado tal como se describió anteriormente y mezclando el precursor dopado con la materia prima de litio y luego realizando el primer tratamiento térmico, el elemento dopante M dopado en el precursor puede tener una concentración constante en la partícula de óxido a base de litio y cobalto.

<Segundo tratamiento térmico - Dopado de la superficie>

60 A continuación, el óxido a base de litio y cobalto y la materia prima del elemento dopante M se mezclan y se someten a un segundo tratamiento térmico para preparar un óxido a base de litio y cobalto cuya superficie está además dopada con el elemento dopante M.

65 La materia prima del elemento dopante M puede ser sulfato, nitrato, acetato, haluro, hidróxido, oxihidróxido o similares que contienen el elemento dopante M, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El elemento dopante M puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti,

Zr, Mg, Nb, Ba, Ca y Ta, y más preferiblemente el elemento dopante M puede ser Al, Ti o Mg. El elemento dopante M mezclado en el segundo tratamiento térmico significa el mismo elemento dopante M que el elemento dopante M usado en el dopado precursor.

5 La materia prima del elemento dopante M puede mezclarse en una cantidad de 0,05 a 0,5 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 0,3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del óxido a base de litio y cobalto. Cuando la materia prima del elemento dopante M se añade en una cantidad de menos de 0,05 partes en peso en el  
10 segundo tratamiento térmico, la cantidad del elemento dopante M es insuficiente en la porción de superficie del material activo de electrodo positivo, de modo que puede ser difícil asegurar la estabilidad de la superficie y, en el caso de superar las 0,5 partes en peso, puede producirse una disminución en la capacidad, un deterioro en las características de velocidad y un aumento en la resistencia.

Por otro lado, cuando se mezclan el óxido a base de litio y cobalto y la materia prima del elemento dopante M, opcionalmente puede añadirse adicionalmente un material que contiene cobalto. Como material que contiene  
15 cobalto, puede usarse el material de partida que contiene cobalto usado en el dopado del precursor. Por ejemplo,  $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , o similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Cuando el material que contiene cobalto se añade, el óxido a base de litio y cobalto puede formarse adicionalmente en la superficie, y el dopado de la superficie en el que el elemento dopante M se sustituye en una posición de cobalto puede realizarse más fácilmente, y se  
20 forma una estructura deficiente en Li sobre la superficie, de modo que puede formarse un material activo cinéticamente favorable.

El segundo tratamiento térmico puede realizarse a de 800 °C a 950 °C, y más preferiblemente de 850 °C a 900 °C. Cuando la segunda temperatura del tratamiento térmico es inferior a 800 °C, el elemento dopante M no está dopado  
25 dentro del óxido a base de litio y cobalto, pero puede formarse una capa de recubrimiento sobre la superficie del mismo y la cristalinidad puede degradarse para deteriorar las características de vida útil, y puede producirse disolución de Co. Cuando la temperatura supera los 950 °C, el elemento dopante M se difunde hacia el interior y el elemento dopante M no está en un estado rico en la porción de superficie, de modo que la estabilidad de la superficie puede deteriorarse.

30 El segundo tratamiento térmico puede realizarse durante de 3 horas a 15 horas en una atmósfera oxidante tal como aire u oxígeno.

En el óxido a base de litio y cobalto preparado añadiendo la materia prima del elemento dopante M y realizando el  
35 segundo tratamiento térmico tal como se describió anteriormente, en la porción masiva correspondiente al 90 % del lado del núcleo entre el radio desde el núcleo de la partícula de óxido a base de litio y cobalto hasta la superficie de la misma, el elemento dopante M está contenido a una concentración constante, y en la porción de superficie desde la superficie de la partícula de óxido a base de litio y cobalto hasta 100 nm en la dirección del núcleo de la misma, el elemento dopante M está contenido a una concentración igual o superior a la de la porción masiva, y el elemento  
40 dopante M puede tener un gradiente de concentración en el que la concentración del mismo disminuye gradualmente en la dirección del núcleo desde la superficie de la partícula.

Mientras tanto, puede formarse además una capa de recubrimiento que incluye un óxido inorgánico sobre la  
45 superficie de la partícula del óxido a base de litio y cobalto así preparado.

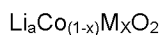
La capa de recubrimiento puede incluir al menos un óxido seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ti, Fe, Cu, Ca, Ba, Sn, Sb, Na, Z, Si, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sc, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Yb, Er, Co, Al, Ga y B. Además, la capa de recubrimiento puede formarse mezclando un material de recubrimiento que incluye un elemento para  
50 formar la capa de recubrimiento y realizar un tercer tratamiento térmico. En este caso, la temperatura para el tercer tratamiento térmico en el momento de formar la capa de recubrimiento puede ser de aproximadamente 300 °C a 600 °C.

El material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de la presente invención preparado tal como se describió anteriormente se describirá en detalle a continuación.

55 <Material activo de electrodo positivo>

El material activo de electrodo positivo según una realización de la presente invención preparado tal como se describió anteriormente es un óxido a base de litio y cobalto representado por la fórmula 1 a continuación.

60 [Fórmula 1]



65 En la fórmula 1,  $0,95 \leq a \leq 1,05$ ,  $0 < x \leq 0,2$  y M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti, Zr, Mg, Nb, Ba, Ca y Ta.

Por otro lado, el óxido a base de litio y cobalto puede tener una razón molar (razón molar de litio/elemento metálico (Co, M, etc.)) de litio con respecto a un elemento metálico (Co, M, etc.) excluyendo el litio de 0,98 a 1,1.

5 El material activo de electrodo positivo de la presente invención es un óxido a base de litio y cobalto que incluye un elemento dopante M, e incluye el elemento dopante M en una cantidad de 3.000 ppm o más. Más preferiblemente, el elemento dopante M puede incluirse en una cantidad de 5.000 a 8.000 ppm.

10 El elemento dopante M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste Al, Ti, Zr, Mg, Nb, Ba, Ca y Ta. Más preferiblemente, el elemento dopante M puede ser Al, Ti o Mg.

15 Además, el material activo de electrodo positivo de la presente invención puede incluir el 30 % del peso total del elemento dopante M en la porción de superficie desde la superficie de la partícula hasta 100 nm en la dirección del núcleo de la misma. Más preferiblemente, la partícula de óxido a base de litio y cobalto puede incluir el elemento dopante M en una cantidad de 1.000 ppm, más preferiblemente en una cantidad de 1.000 a 3.000 ppm en la porción de superficie desde la superficie de la partícula hasta 100 nm en la dirección del núcleo del mismo.

20 El elemento dopante M en la partícula de óxido a base de litio y cobalto tiene una concentración constante en la porción masiva correspondiente al 90 % entre el radio desde el núcleo de la partícula hasta la superficie de la misma. El material activo de electrodo positivo de la presente invención incluye el elemento dopante M fuertemente dopado a una concentración constante en la porción masiva de la partícula, de modo que pueda evitarse el cambio de la estructura masiva y, particularmente, pueda asegurarse la estabilidad estructural incluso a una alta tensión de 4,5 V o más.

25 Además, en la porción de superficie desde la superficie del óxido a base de litio y cobalto hasta 100 nm en la dirección del núcleo del mismo, el elemento dopante M está contenido a una concentración igual o superior a la de la porción masiva y tiene un gradiente de concentración en el que la concentración del mismo disminuye gradualmente en la dirección del núcleo desde la superficie de la partícula. Más preferiblemente, la porción de superficie tiene un gradiente de concentración en el que la concentración del elemento dopante M disminuye gradualmente desde la superficie de la partícula hasta de 10 a 50 nm en la dirección del núcleo de la misma. Por ejemplo, la porción de superficie puede tener un gradiente de concentración en el que la concentración del elemento dopante M disminuye gradualmente desde la superficie de la partícula hasta 10 nm en la dirección del núcleo, o desde la superficie de la partícula hasta 50 nm en la dirección del núcleo. Aún más preferiblemente, la porción de superficie puede tener un gradiente de concentración en el que la concentración del elemento dopante M disminuye gradualmente desde la superficie de la partícula hasta de 10 a 20 nm en la dirección del núcleo. En el material activo de electrodo positivo de la presente invención, el elemento dopante M está contenido más en la porción de superficie de la partícula que en la porción masiva, y el material activo de electrodo positivo tiene un gradiente de concentración en el que la concentración del elemento dopante M disminuye gradualmente en la dirección del núcleo desde la superficie, de modo que la estabilidad de la superficie puede mejorarse de manera efectiva. Por consiguiente, pueden mejorarse las características de vida útil de la batería secundaria y puede asegurarse la estabilidad a alta temperatura y alta tensión.

45 La figura 1 es una vista esquemática que ilustra un gradiente de concentración del elemento dopante M dependiendo de un radio de un material activo de electrodo positivo según una realización de la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 1, puede observarse que el elemento dopante M está contenido a una concentración constante desde el núcleo de la partícula de material activo de electrodo positivo hasta la superficie (a 100 nm en la dirección del núcleo desde la superficie), y la porción de superficie contiene el elemento dopante M a una concentración más alta en su conjunto y tiene un gradiente de concentración en el que la concentración del elemento dopante M disminuye gradualmente en la dirección del núcleo desde la superficie. Es decir, el material activo de electrodo positivo preparado según una realización de la presente invención puede tener un gradiente de concentración en el que la concentración del elemento dopante M disminuye gradualmente en la dirección del núcleo desde la superficie tal como se ilustra en la figura 1, en más detalle, la concentración del elemento dopante M es constante en la porción masiva y se aumenta hasta un valor superior en la porción de superficie. Sin embargo, el grosor de la porción de superficie que tiene un gradiente de concentración (por ejemplo, en la figura 1, desde la superficie de la partícula hasta 100 nm en la dirección del núcleo) no se especifica necesariamente tal como se ilustra en la figura 1, y el material activo de electrodo positivo incluye todos los materiales formados para tener un gradiente de concentración en el que la concentración del elemento dopante M disminuye gradualmente hasta una determinada profundidad desde la porción de superficie.

60 Además, un material activo de electrodo positivo según una realización de la presente invención incluye además una capa de recubrimiento sobre la superficie de la partícula de óxido a base de litio y cobalto, y la capa de recubrimiento puede incluir al menos una seleccionada del grupo que consiste en Mg, Ti, Fe, Cu, Ca, Ba, Sn, Sb, Na, Z, Si, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sc, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Yb, Er, Co, Al, Ga y B.

65 Tal como se describió anteriormente, el material activo de electrodo positivo elaborado de óxido a base de litio y

cobalto según la presente invención tiene una excelente estabilidad estructural y, particularmente, puede asegurar una excelente estabilidad estructural incluso a una alta tensión de 4,5 V o más, siendo capaz de este modo de aplicarse a una batería secundaria de alta tensión de 4,5 V o más y mejorar notablemente las características de vida útil al mejorar la estabilidad de la superficie.

#### <Electrodo positivo y batería secundaria de litio>

Según otra realización de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo, y una batería secundaria de litio.

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.

En el electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata o similares. Además, el colector de corriente de electrodo positivo normalmente puede tener un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo positivo para mejorar la adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un material textil no tejido.

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

En este caso, el agente conductor se usa para proporcionar conductividad al electrodo, en el que puede usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga una conductividad electrónica adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Ejemplos específicos de agentes conductores pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial; materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de humo, negro térmico y fibra de carbono; polvo o fibras de metal tal como cobre, níquel, aluminio y plata; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno. Uno cualquiera de los mismos puede usarse solo o puede usarse una mezcla de dos o más de los mismos. El agente conductor puede incluirse normalmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El aglutinante mejora la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente de electrodo positivo. Ejemplos específicos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, puede usarse un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos y uno cualquiera de los mismos solo o puede usarse una mezcla de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El electrodo positivo puede prepararse según un método típico de preparación de electrodo positivo excepto que se usa el material activo de electrodo positivo mencionado anteriormente. Específicamente, el electrodo positivo puede entonces prepararse recubriendo una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente y selectivamente, el aglutinante y el agente conductor sobre el colector de corriente de electrodo positivo, y luego secando y haciendo rodar el colector de corriente de electrodo positivo recubierto. En este caso, los tipos y cantidades del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el agente conductor son los mismos que los descritos anteriormente.

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

Alternativamente, el electrodo positivo puede prepararse colando la composición para formar una capa de material

activo de electrodo positivo sobre un soporte separado y luego laminando una película separada del soporte sobre un colector de corriente de electrodo positivo.

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

10 La batería secundaria de litio incluye específicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto frente al electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en el que el electrodo positivo es tal como se describió anteriormente. Además, la batería secundaria de litio puede incluir además selectivamente un contenedor de batería que aloja un conjunto de electrodos del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, y un miembro de sellado que sella el contenedor de batería.

15 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.

20 El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similar, y una aleación de aluminio y cadmio. Además, el colector de corriente de electrodo negativo normalmente puede tener un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$  y, de manera similar al colector de corriente de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie de la superficie del colector de corriente para mejorar la adhesión del material activo de electrodo negativo. El colector de corriente de electrodo negativo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un material textil no tejido o similares.

30 La capa de material activo de electrodo negativo incluye selectivamente un aglutinante, un agente conductor y un disolvente además del material activo de electrodo negativo. En un ejemplo, la capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse recubriendo una composición para formar un electrodo negativo, que incluye selectivamente el aglutinante y el agente conductor así como el material activo de electrodo negativo, sobre el colector de corriente de electrodo negativo, y secando el colector de corriente de electrodo negativo recubierto, o puede prepararse colando la composición para formar un electrodo negativo sobre un soporte separado, y luego laminando una película separada del soporte sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

35 Como material activo de electrodo negativo puede usarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible. Ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo pueden ser materiales carbonosos tales como grafito artificial, grafito natural, fibras de carbono grafitizadas y carbono amorfo; compuestos metálicos aleados con litio, tales como aleación de Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; óxidos metálicos que pueden estar dopados y no dopados con litio, tales como  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $\text{SnO}_2$ , óxido de vanadio y óxido de litio y vanadio; o un compuesto que incluye el compuesto metálico descrito anteriormente y el material carbonoso tal como un compuesto de Si-C o un compuesto de Sn-C, o similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, puede usarse una película delgada de litio metálico como material activo de electrodo negativo. Además, pueden usarse como material de carbono tanto carbono poco cristalino como carbono muy cristalino. Ejemplos típicos de carbono poco cristalino pueden ser carbono blando y carbono duro. Ejemplos de carbono altamente cristalino pueden ser grafito natural o grafito artificial irregular, plano, escamoso, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibras de carbono a base de brea mesofásica, microperlas de mesocarbono, breas mesofásicas y carbono sinterizado a alta temperatura tal como coques derivados de brea de petróleo o de alquitrán de hulla.

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

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

65

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

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

Puede usarse cualquier disolvente orgánico como disolvente orgánico sin limitación particular siempre que pueda funcionar como un medio a través del cual puedan moverse los iones implicados en una reacción electroquímica de la batería. Específicamente, un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo,  $\gamma$ -butirolactona o  $\epsilon$ -caprolactona; un disolvente a base de éter tal como dibutil éter o tetrahidrofurano; un disolvente a base de cetona tal como ciclohexanona; un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos tal como benceno o fluorobenceno; un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC) o carbonato de propileno (PC); un disolvente a base de alcohol tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico; nitrilo tal como R-CN (R es un grupo hidrocarburo C2-C20 lineal, ramificado o cíclico, y puede incluir un anillo aromático de doble enlace o un enlace éter); amida tal como dimetilformamida; dioxolano tal como 1,3-dioxolano; o puede usarse sulfolano como disolvente orgánico. Entre estos disolventes, es preferible el disolvente a base de carbonato y una mezcla de un carbonato cíclico (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, etc.) que tenga una conductividad iónica alta y una constante dieléctrica alta, que puede aumentar el rendimiento de carga/descarga de la batería, y puede usarse preferiblemente un compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad (por ejemplo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etc.). En este caso, el rendimiento del electrolito puede ser excelente cuando el carbonato cíclico y el carbonato de cadena se mezclan en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9.

La sal de litio puede usarse sin limitación particular siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar iones de litio usados en una batería secundaria de litio. Específicamente, puede usarse  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , o similares como sal de litio. Preferiblemente, la sal de litio puede usarse en un intervalo de concentración de 0,1 a 2,0 M. En un caso en el que la concentración de la sal de litio esté incluida en el intervalo anterior, dado que el electrolito puede tener una conductividad y viscosidad apropiadas, puede obtenerse un rendimiento excelente del electrolito y los iones de litio pueden moverse efectivamente.

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

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

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

El módulo de batería o el paquete de batería pueden usarse como fuente de energía de al menos un dispositivo de tamaño mediano o grande de una herramienta eléctrica; automóviles eléctricos, incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido y un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV); o un sistema de almacenamiento de energía.

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 una persona con conocimientos habituales en la técnica a la que pertenece la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe considerarse limitada a los ejemplos expuestos en el presente documento.

#### Ejemplo 1

En un reactor discontinuo de 5 l ajustado a 60 °C, se mezcló  $\text{CoSO}_4$  en agua, y se mezcló adicionalmente  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  en una cantidad del 0,3 % en peso con respecto a  $\text{CoSO}_4$  para preparar una concentración 2 M de disolución formadora de precursor. El recipiente que contenía la disolución formadora de precursor se conectó para cargarse

5 en el reactor, y se prepararon adicionalmente una concentración del 25 % de disolución acuosa de NaOH y una  
 concentración del 15 % de disolución acuosa de NH<sub>4</sub>OH y se conectaron al reactor, respectivamente. Se añadió un  
 litro de agua desionizada a un reactor de coprecipitación (capacidad de 5 l), y luego se purgó gas nitrógeno en el  
 reactor a una velocidad de 2 litros/minuto para eliminar el oxígeno disuelto en el agua, y el interior del reactor se  
 ajustó a una atmósfera no oxidante. Después de eso, se añadieron 10 ml de disolución acuosa de NaOH al 25 % y  
 la mezcla se agitó a una temperatura de 60 °C a una velocidad de agitación de 1200 rpm para mantener el pH 12,0.  
 10 Luego, se realizó una reacción de coprecipitación durante 1440 minutos mientras se añadía la disolución formadora  
 de precursor a 4 ml/min, la disolución acuosa de NaOH a 1 ml/min y la disolución acuosa de NH<sub>4</sub>OH a 1 ml/min,  
 respectivamente, y por tanto, se preparó Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado con 3.000 ppm de Al. Las partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopadas con  
 3.000 ppm de Al se separaron, se lavaron en agua y luego se secaron en un horno a 120 °C para preparar un  
 precursor de material activo de electrodo positivo.

15 El precursor del material activo de electrodo positivo preparado (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado con 3.000 ppm de Al) y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como  
 materia prima de litio se mezclaron en una razón molar de Li/Co de 1,035 y se sometieron a un primer tratamiento  
 térmico durante aproximadamente 5 horas a 1.050 °C para preparar un óxido a base de litio y cobalto.

20 Después de eso, se mezclaron 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo preparado y 0,34 partes  
 en peso de Al<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> y se sometieron a un segundo tratamiento térmico durante aproximadamente 5 horas a 850 °C  
 para preparar un material activo de electrodo positivo de un óxido a base de litio y cobalto cuya superficie se dopó  
 adicionalmente con Al.

Ejemplo 2

25 Se preparó un material activo de electrodo positivo mediante el mismo método que en el ejemplo 1 excepto que se  
 usó MgSO<sub>4</sub> como materia prima de dopado en el dopado del precursor en lugar de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> para preparar un  
 precursor de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado con 4.000 ppm de Mg, se usaron 0,3 partes en peso de MgO en lugar de Al<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> en el  
 segundo tratamiento térmico, y el segundo tratamiento térmico se realizó durante aproximadamente 5 horas a  
 850 °C para preparar el material activo de electrodo positivo cuya superficie se dopó adicionalmente con Mg.

30 Ejemplo comparativo 1

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo. 1 excepto que el  
 segundo tratamiento térmico se realizó a una temperatura de 550 °C durante aproximadamente 5 horas y se recubrió  
 la superficie con Al.

35 Ejemplo comparativo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó un  
 precursor de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sin dopado del precursor y se mezclaron 0,34 partes en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con respecto a 100  
 partes en peso del precursor) y se doparon durante el primer tratamiento térmico.

Ejemplo comparativo 3

45 Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó un  
 precursor de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sin dopado del precursor, se mezclaron juntos 0,34 partes en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basándose en 100  
 partes en peso del precursor) y se doparon durante el primer tratamiento térmico, y el segundo tratamiento térmico  
 se realizó a 550 °C durante aproximadamente 5 horas y se recubrió la superficie con Al.

50 [Tabla 1]

	Superficie masiva		Superficie	
	Dopado del precursor	Dopado del primer tratamiento térmico	Dopado del segundo tratamiento térmico (dopado de la superficie)	Recubrimiento de la superficie
Ejemplo 1	o	X	o	X
Ejemplo 2	o	X	o	X
Ejemplo comparativo 1	o	X	X	o
Ejemplo comparativo 2	X	o	o	X
Ejemplo comparativo 3	X	o	X	o

[Ejemplo experimental 1: medición del contenido del elemento dopante M]

5 Los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 se midieron mediante ICP para medir el contenido total de los elementos dopantes incluidos en los materiales activos de electrodo positivo, y los resultados se muestran en la tabla 1.

10 Además, los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 se sometieron a análisis XPC para medir la razón de elementos dopantes M y Co a través de un perfil de profundidad, y los resultados se muestran en la figura 2 (ejemplo 1) y la figura 3 (ejemplo 2), respectivamente.

[Tabla 2]

	Contenido total del elemento dopante M (ppm)
Ejemplo 1	5.000
Ejemplo 2	6.000

15 Con referencia a la tabla 1 y las figuras 2 y 3, puede observarse que los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 y 2 se doparon con un elemento dopante Al o Mg en contenidos elevados de 5.000 ppm y 6.000 ppm, respectivamente, presentan contenidos más elevados sobre el lado de la superficie de la partícula, y muestra un gradiente de concentración en el que la concentración del elemento dopante disminuye gradualmente desde la superficie de la partícula hacia el núcleo.

20 [Ejemplo experimental 2: evaluación de la disolución de cobalto]

25 Los materiales activos de electrodo positivo preparados en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3, negro de carbono y un aglutinante de PVDF se mezclaron en una razón en peso de 90:5:5 en un disolvente de N-metilpirrolidona para preparar una composición para formar un electrodo positivo. Además, la composición se aplicó sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio, seguido de secado a 130 °C y laminado para preparar electrodos positivos, respectivamente. Mientras tanto, se usó litio metálico como electrodo negativo.

30 Se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo preparado tal como se describió anteriormente para fabricar un conjunto de electrodos, y el conjunto de electrodos se colocó dentro de una caja, y luego se inyectó electrolito en la caja para fabricar una batería secundaria de litio. En este caso, el electrolito se preparó disolviendo una concentración 1,0 M de hexafluorofosfato de litio (LiPF<sub>6</sub>) en un disolvente orgánico que se componía de carbonato de etileno/carbonato de dimetilo/carbonato de etilmetilo (razón en volumen mixto de EC/DMC/EMC = 3/4/3).

35 La media celda de botón fabricada de este modo se cargó a 4,55 V y el electrodo cargado se sumergió en un electrolito de 4 ml de carbonato de etileno/carbonato de dimetilo/carbonato de etilmetilo (razón en volumen mixto de EC/DMC/EMC = 1/2/1), y luego se almacenó a 60 °C durante una semana. Después de eso, se midió la cantidad de disolución de Co en el electrolito mediante análisis ICP usando ICP-OES (Perkin Elmer, OPTIMA 7300DV), y el valor medido se muestra en la figura 4.

40 Haciendo referencia a la figura 4, en el caso de usar el material activo de electrodo positivo del ejemplo 1 preparado realizando dopado del precursor y dopado de la superficie, la disolución de cobalto fue menor, mientras que en los ejemplos comparativos 1 a 3, la disolución de cobalto aumentó notablemente en comparación con el ejemplo 1. Es decir, puede observarse que el material activo de electrodo positivo preparado según un ejemplo de la presente invención tiene una excelente estabilidad de la estructura superficial.

45 [Ejemplo experimental 3: evaluación de las características de vida útil]

50 Cuando cada batería secundaria (celda completa) fabricada tal como se describió anteriormente se cargó a 45 °C hasta alcanzar 0,5 C y 4,55 V en modo CCCV y se descargó a una corriente constante de 1,0 C hasta alcanzar 3 V para medir la retención de capacidad (%) mientras se realizaba la carga/descarga 50 veces. Los resultados se muestran en la figura 5.

55 Haciendo referencia a la figura 5, puede observarse que los ejemplos 1 y 2 fabricados realizando dopado del precursor y dopado de la superficie, en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 3, presentan una alta retención de capacidad de hasta 50 veces la carga/descarga.

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, siendo el material activo de electrodo positivo un óxido a base de litio y cobalto que incluye un elemento dopante M, en el que una partícula de óxido a base de litio y cobalto contiene el elemento dopante M en una cantidad de 3.000 ppm o más,
- en el que en una porción masiva correspondiente al 90 % de un lado del núcleo entre el radio desde un núcleo de la partícula hasta una superficie de la misma, el elemento dopante M en la partícula de óxido a base de litio y cobalto está contenido a una concentración constante, y en una porción de superficie desde la superficie de la partícula hasta 100 nm en la dirección del núcleo, el elemento dopante M está contenido a una concentración igual o superior a la de la porción masiva, y tiene un gradiente de concentración en el que la concentración del mismo disminuye gradualmente en la dirección del núcleo desde la superficie de la partícula, y
- en el que la partícula de óxido a base de litio y cobalto está representada por la fórmula 1:
- [Fórmula 1]
- $$\text{Li}_a\text{Co}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$$
- en la fórmula 1,  $0,95 \leq a \leq 1,05$ ,  $0 < x \leq 0,2$ , y M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti, Zr, Mg, Nb, Ba, Ca y Ta.
2. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la partícula de óxido a base de litio y cobalto contiene el elemento dopante M en una cantidad de 5.000-8.000 ppm.
3. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la partícula de óxido a base de litio y cobalto contiene el 30 % o más de la cantidad total del elemento dopante M en la porción de superficie desde la superficie de la partícula hasta 100 nm en la dirección del núcleo.
4. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la porción de superficie tiene un gradiente de concentración en el que la concentración del elemento dopante M disminuye gradualmente desde la superficie de la partícula hasta de 10 a 50 nm en la dirección del núcleo de la partícula.
5. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el óxido a base de cobalto y litio tiene una razón molar (razón molar de litio/elemento metálico) de litio con respecto a un elemento metálico excluyendo el litio de 0,98 a 1,1.
6. Método para preparar el material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, comprendiendo el método:
- preparar un precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{CoOOH}$  dopado con un elemento dopante M en una cantidad de 1.000 ppm o más;
- mezclar el precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{CoOOH}$  dopado con una materia prima de litio y realizar un primer tratamiento térmico para preparar un óxido a base de litio y cobalto que incluye el elemento dopante M; y
- mezclar el óxido a base de litio y cobalto con una materia prima del elemento dopante M y realizar un segundo tratamiento térmico para preparar un óxido a base de litio y cobalto cuya superficie está dopada adicionalmente con el elemento dopante M.
7. Método según la reivindicación 6, en el que la preparación del precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado o  $\text{CoOOH}$  dopado con el elemento dopante M en una cantidad de 1.000 ppm o más comprende:
- preparar una disolución formadora de precursor que incluye un material de partida que contiene cobalto y la materia prima del elemento dopante M; y
- someter la disolución formadora de precursor a una reacción de coprecipitación.
8. Método según la reivindicación 6, en el que el precursor se dopa con el elemento dopante M en una cantidad de 3.000 a 6.000 ppm.
9. Método según la reivindicación 6, en el que el óxido a base de litio y cobalto que incluye el elemento dopante M preparado después del primer tratamiento térmico comprende el elemento dopante M a una

## ES 2 974 702 T3

concentración constante en la partícula de óxido a base de litio y cobalto.

- 5 10. Método según la reivindicación 6, en el que la materia prima del elemento dopante M se mezcla en una cantidad de 0,05 a 0,5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del óxido a base de litio y cobalto.
11. Método según la reivindicación 6, en el que el segundo tratamiento térmico se realiza a de 800 a 950 °C.
- 10 12. Método según la reivindicación 6, en el que el elemento dopante M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti, Zr, Mg, Nb, Ba, Ca y Ta.
- 15 13. Método según la reivindicación 6, en el que preparar el óxido de litio y cobalto cuya superficie está adicionalmente dopada con el elemento dopante M comprende además mezclar un material de partida que contiene cobalto cuando el óxido a base de litio y cobalto se mezcla con la materia prima del elemento dopante M.
14. Electrodo positivo para una batería secundaria que comprende el material activo de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 20 15. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo según la reivindicación 14.

FIG. 1

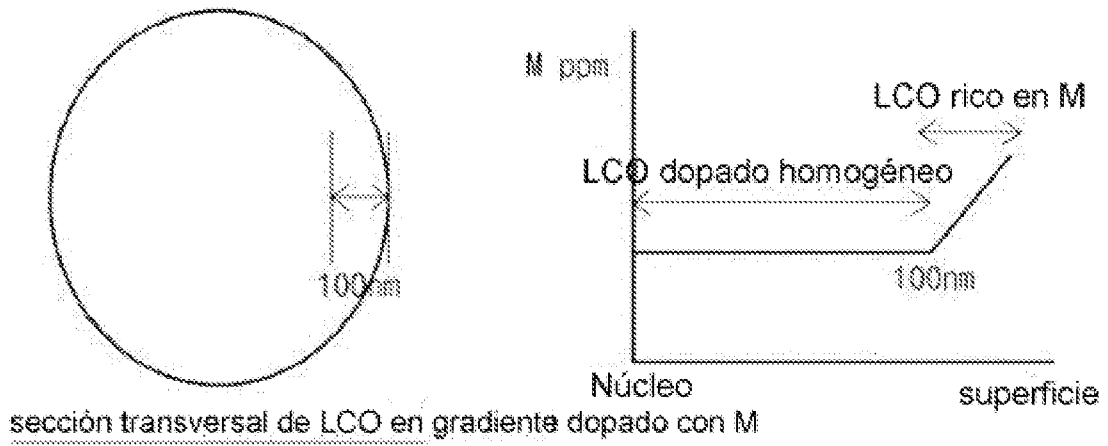


FIG. 2

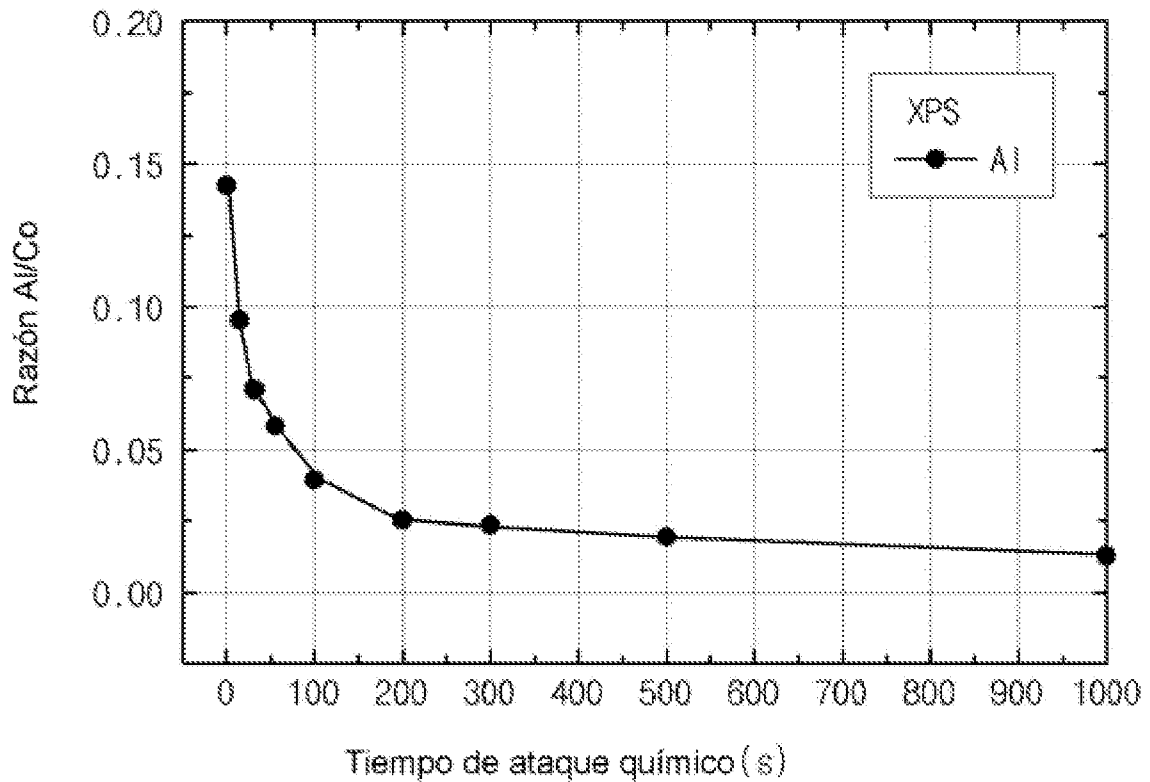


FIG. 3

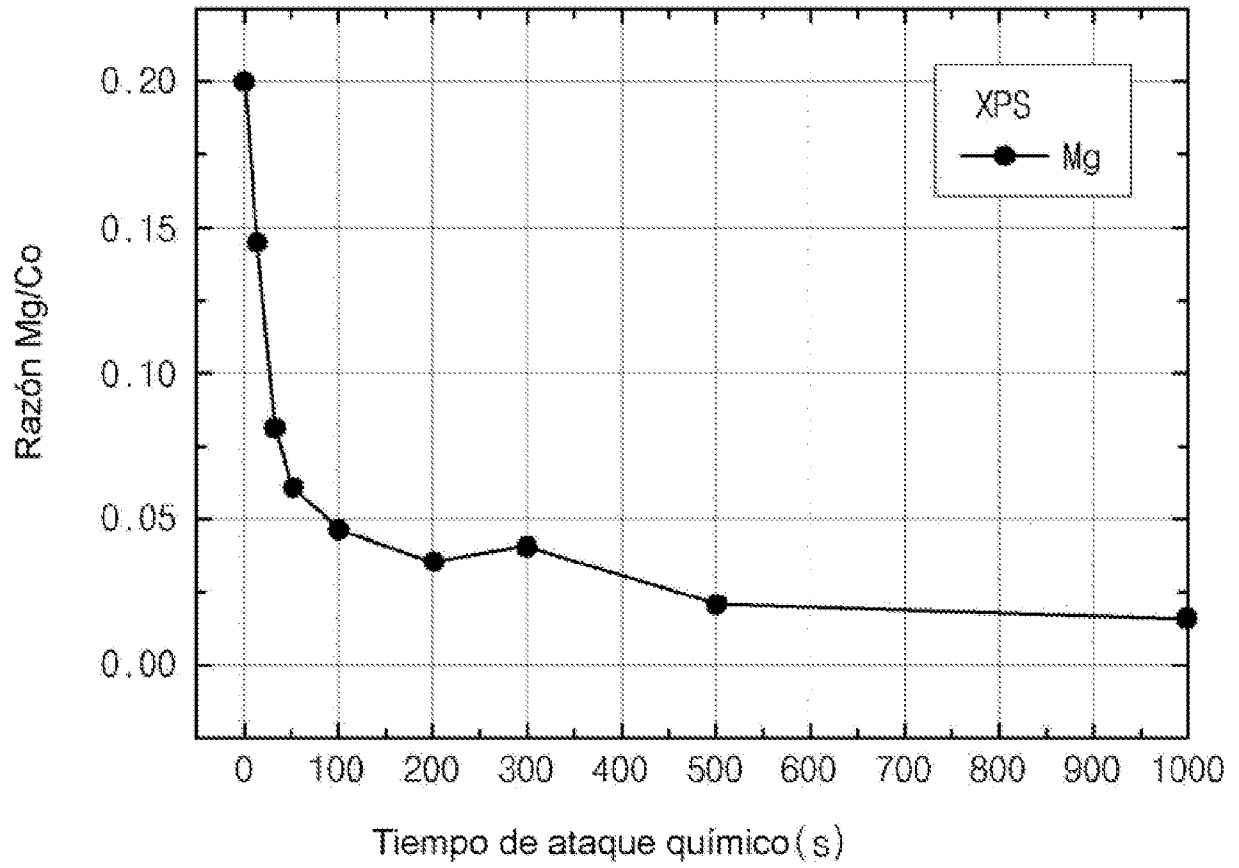


FIG. 4

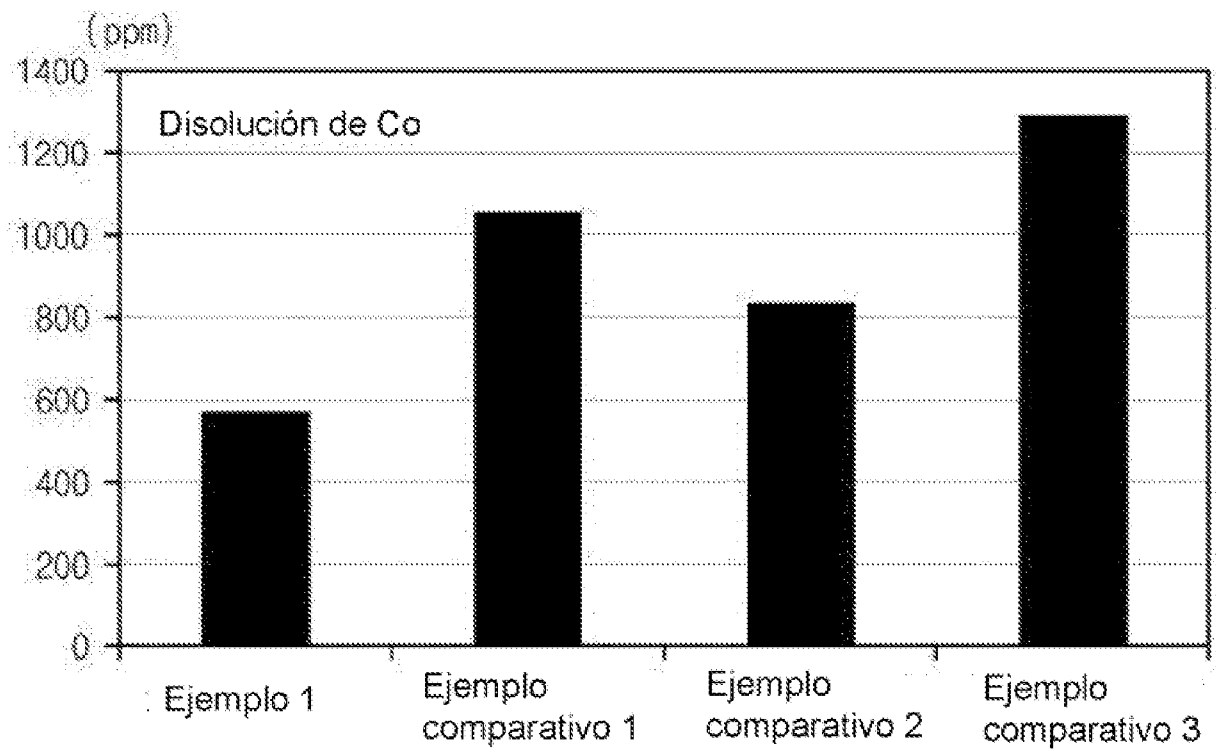


FIG. 5

