

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 221**

51 Int. Cl.:

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2019 PCT/KR2019/005807**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2019 WO19221497**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2019 E 19804127 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024 EP 3751646**

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

30 Prioridad:

17.05.2018 KR 20180056751

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

30.09.2024

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;
LEE, DONG HUN;
CHO, HYUNG MAN;
HAN, JUNG MIN;
HWANG, JIN TAE y
JUNG, WANG MO**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 980 221 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 fabricación del mismo y batería secundaria de litio que comprende el mismo

Campo técnico

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

Antecedentes de la técnica

Recientemente, con la rápida difusión de dispositivos electrónicos que usan baterías, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos, ha aumentado rápidamente la demanda de baterías secundarias con capacidad relativamente alta, así como tamaño pequeño y peso ligero. Particularmente, puesto que una batería secundaria de litio tiene un peso ligero y tiene una alta densidad de energía, la batería secundaria de litio está en el centro de atención como fuente de alimentación de accionamiento para dispositivos portátiles. Por consiguiente, se han llevado a cabo activamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de la batería secundaria de litio.

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

Se ha usado óxido de litio-cobalto (LiCoO_2), óxido de litio-níquel (LiNiO_2), óxido de litio-manganeso (LiMnO_2 o LiMn_2O_4 , etc.) o un compuesto de fosfato de litio-hierro (LiFePO_4) como material activo de electrodo positivo de la batería secundaria de litio. Entre estos materiales, puesto que el óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) es ventajoso porque su tensión de funcionamiento es alta y sus características de capacidad son excelentes, se ha usado ampliamente el óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) y se ha usado como material activo de electrodo positivo para alta tensión. Sin embargo, puesto que hay una limitación en el uso de una gran cantidad del LiCoO_2 como fuente de alimentación para aplicaciones tales como vehículos eléctricos, debido al precio creciente y al suministro inestable de cobalto (Co), surge la necesidad de desarrollar un material activo de electrodo positivo capaz de reemplazar al LiCoO_2 .

Por consiguiente, se ha desarrollado un óxido compuesto de litio-metal de transición a base de níquel-cobalto-manganeso (a continuación en el presente documento, denominado simplemente "óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM"), en el que una porción de cobalto (Co) se sustituye por níquel (Ni) y manganeso (Mn). Sin embargo, puesto que un óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM convencional está generalmente en forma de partícula secundaria en la que se agregan partículas primarias, su área de superficie específica es grande, su resistencia de partícula es baja y la cantidad de subproducto de litio es grande y, por tanto, hay una limitación porque la cantidad de gas generado durante el funcionamiento de la celda es grande y la estabilidad es deficiente. Particularmente, con respecto a un óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM con alto contenido de Ni en el que la cantidad de níquel (Ni) se aumenta hasta el 65 % en mol o más para garantizar una alta capacidad, se reducen adicionalmente las estabilidades estructural y química, y es más difícil garantizar la estabilidad térmica. Por tanto, todavía existe la necesidad de desarrollar un material activo de electrodo positivo en el que se garantice la estabilidad del óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM con alto contenido de Ni capaz de lograr una alta capacidad.

El documento WO 2018/079809 A1 describe un hidróxido compuesto de níquel-manganeso que comprende una partícula secundaria formada por una pluralidad de partículas primarias mutuamente floculadas y representada por $\text{Ni}_{x1}\text{Mn}_{y1}\text{M}_{z1}(\text{OH})_{2+\alpha}$ donde se satisface lo siguiente: $0,70 \leq x1 \leq 0,95$, $0,05 \leq y1 \leq 0,30$, $x1+y1+z1=1,0$ y $0 \leq \alpha \leq 0,4$; donde M es al menos un elemento seleccionado de Co, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, Fe y W, y en el que el hidróxido compuesto de níquel-manganeso tiene una capa rica en manganeso de una superficie de partícula con respecto a una parte interior de partícula de la partícula secundaria.

El documento EP 2 910 528 A1 describe partículas de óxido compuesto de Li-Ni de $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{Co}_{2(1-y)/5}\text{Mn}_{3(1-y)/5})_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ donde x, y y z representan $1,00 \leq x \leq 1,10$; $0,65 < y < 0,82$; y $0 \leq z < 0,05$, respectivamente; y M es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Zr y Mg.

El documento US 2015/010819 A1 describe un material activo de cátodo que incluye al menos dos aglomerados de partículas primarias. En el material activo de cátodo, una partícula secundaria incluye un óxido de litio-metal de transición a base de níquel, el diámetro de partícula promedio de cada partícula primaria está en un intervalo de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 3 μm y el diámetro de partícula promedio de la partícula secundaria está en un intervalo de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 8 μm .

Divulgación de la invención

Problema técnico

5 Un aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo de óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM con alto contenido de Ni que tiene estabilidad mejorada que incluye níquel (Ni) en una cantidad del 65 % en mol o más para lograr una alta capacidad. Específicamente, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un material activo de electrodo positivo de óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM con alto contenido de Ni en el que se suprima la rotura de partículas durante la laminación disminuyendo el área de superficie específica y mejorando la resistencia de partícula y se reduzca una reacción secundaria con una disolución de electrolito disminuyendo la cantidad de subproducto de litio. Además, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un material activo de electrodo positivo de óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM con alto contenido de Ni en el que pueda reducirse la cantidad de gas generado durante el funcionamiento de la celda y se garantice la estabilidad térmica.

15 Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar fácilmente una única partícula de un material activo de electrodo positivo a base de NCM con alto contenido de Ni a pesar de un alto contenido de manganeso (Mn) y un bajo contenido de cobalto (Co).

20 Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que es un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn), en el que el óxido compuesto de litio-metal de transición incluye el níquel (Ni) en una cantidad del 65 % en mol o más y el manganeso (Mn) en una cantidad del 5 % en mol o más basándose en la cantidad total de metales de transición, en el que el material activo de electrodo positivo se compone de una única partícula, y tiene un tamaño de cristalito de 180 nm o más.

30 Según otro aspecto 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 que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn) en el que la cantidad del níquel (Ni) es del 65 % en mol o más y la cantidad del manganeso (Mn) es del 5 % en mol o más basándose en la cantidad total de metales de transición; presinterizar el precursor a de 600 °C a 800 °C durante de 4 a 8 horas; y mezclar el precursor presinterizado con una materia prima de litio y realizar una sinterización secundaria en la mezcla a una temperatura de 850 °C o más para formar un óxido compuesto de litio-metal de transición que se compone de una única partícula.

35 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo y una batería secundaria de litio que incluyen el material activo de electrodo positivo.

40 Efectos ventajosos

Según la presente invención, puede reducirse una reacción secundaria con una disolución de electrolito disminuyendo el área de superficie específica de un material activo de electrodo positivo a base de NCM con alto contenido de Ni, mejorando la resistencia de partícula y disminuyendo la cantidad de subproducto de litio. Por tanto, con respecto a una batería secundaria de litio que usa el material activo de electrodo positivo a base de NCM con alto contenido de Ni de la presente invención, puede reducirse la cantidad de gas generado durante el funcionamiento de la celda y puede garantizarse la estabilidad térmica.

50 Además, según la presente invención, puede prepararse fácilmente una única partícula de un material activo de electrodo positivo a base de NCM con alto contenido de Ni a pesar del alto contenido de manganeso (Mn) y el bajo contenido de cobalto (Co).

Breve descripción de los dibujos

55 Las figuras 1 a 4 son imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) ampliadas de materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2;

60 la figura 5 es un gráfico en el que se miden el flujo térmico frente a la temperatura de los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2 usando un calorímetro diferencial de barrido (Sensys evo DSC, SETARAM Instrumentation); y

las figuras 6 a 9 son gráficos en los que miden las corrientes de fuga de celdas de batería secundaria de litio (celdas completas) que usan electrodos positivos preparados según los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2.

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle para permitir una comprensión más clara de la presente invención. En este caso, se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como el significado definido en los diccionarios usados habitualmente, y se entenderá además que las expresiones o los términos deben interpretarse como que tienen un significado que es consecuente con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera apropiada el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

<Material activo de electrodo positivo>

Un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de la presente invención es un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn), en el que el óxido compuesto de litio-metal de transición incluye el níquel (Ni) en una cantidad del 65 % en mol o más y el manganeso (Mn) en una cantidad del 5 % en mol o más basándose en la cantidad total de metales de transición, en el que el material activo de electrodo positivo se compone de una única partícula, y tiene un tamaño de cristalito de 180 nm o más.

El óxido compuesto de litio-metal de transición según una realización de la presente invención es un óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM con alto contenido de Ni que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn) en el que la cantidad del níquel (Ni) en la cantidad total de metales de transición satisface el 65 % en mol o más, preferiblemente del 70 % en mol a menos del 95 % en mol y más preferiblemente del 80 % en mol al 93 % en mol.

Además, la cantidad del manganeso (Mn) en la cantidad total de los metales de transición en el óxido compuesto de litio-metal de transición es del 5 % en mol o más, preferiblemente del 5 % en mol al 10 % en mol y más preferiblemente del 5 % en mol al 8 % en mol.

Además, la concentración del manganeso (Mn) en una partícula del óxido compuesto de litio-metal de transición puede ser constante. Puesto que la concentración del manganeso (Mn) se distribuye de manera constante en la partícula, la estabilidad térmica del material activo de electrodo positivo puede ser excelente. En la presente invención, la expresión "la concentración del manganeso (Mn) en la partícula es constante" se interpreta como un significado que incluye un caso en el que una diferencia en la concentración del manganeso (Mn) en toda la partícula es del 1,5 % en mol o menos, así como un caso en el que la concentración del manganeso (Mn) es la misma en toda la partícula.

En general, el manganeso (Mn) es desventajoso en la formación de una estructura dispuesta en capas y actúa para inhibir el crecimiento de partícula debido a su alto número de oxidación, pero el cobalto (Co) es un elemento favorable para la formación de la estructura dispuesta en capas y desempeña un papel en la promoción del crecimiento de partícula de un óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM. Es decir, cuando aumenta la cantidad del manganeso (Mn), se dificulta el crecimiento de cristalito durante la sinterización del óxido compuesto de litio-metal de transición, y puesto que el cobalto (Co) promueve el crecimiento de cristalito, la formación de una única partícula es difícil ya que disminuye la cantidad del cobalto (Co). Sin embargo, según la presente invención, puede formarse fácilmente una única partícula del material activo de electrodo positivo presinterizando un precursor en condiciones específicas a pesar de que el óxido compuesto de litio-metal de transición descrito anteriormente tiene una composición que incluye el 65 % en mol o más de níquel (Ni) y el 5 % en mol o más de manganeso (Mn). A continuación se describirá con detalle un método de preparación de la presente invención.

Tal como se describió anteriormente, el material activo de electrodo positivo a base de NCM con alto contenido de Ni de la presente invención, que es una única partícula y tiene una composición que incluye el 65 % en mol o más de níquel (Ni) y el 5 % en mol o más de manganeso (Mn), puede garantizar simultáneamente una estabilidad excelente mientras que es capaz de lograr una alta capacidad. Específicamente, puede suprimirse la rotura de partículas durante la laminación disminuyendo el área de superficie específica y mejorando la resistencia de partícula, y puede reducirse una reacción secundaria con una disolución de electrolito disminuyendo la cantidad de subproducto de litio. Además, puesto que el material activo de electrodo positivo a base de NCM con alto contenido de Ni de la presente invención puede garantizar una estabilidad estructural y una estabilidad química excelentes, puede reducirse la cantidad de gas generado durante el funcionamiento de la celda y puede garantizarse la estabilidad térmica.

El material activo de electrodo positivo de la presente invención se compone de una única partícula, que no está en forma de una partícula secundaria agregada, es decir, una partícula primaria. En la presente invención, la expresión "partícula primaria" indica una estructura primaria de la única partícula, y la expresión "partícula secundaria" indica un agregado en el que se agregan las partículas primarias mediante unión física o química entre las partículas primarias sin un procedimiento intencionado de agregación o ensamblado de las partículas primarias que constituyen la partícula secundaria, es decir, una estructura secundaria.

La partícula primaria puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 2 μm a 10 μm . La partícula primaria puede tener más preferiblemente un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 3 μm a 7 μm y puede tener lo más preferiblemente un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 6 μm a 7 μm . Con respecto al material activo de electrodo positivo que se compone de una única partícula que tiene el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de la partícula primaria, puede aumentarse la resistencia de partícula para suprimir la rotura de partículas durante la laminación y mejorar la densidad de laminación, y puede reducirse la cantidad de gas generado por la reacción secundaria con la disolución de electrolito debido a disminuciones en el área de superficie específica y el subproducto de litio.

En la presente invención, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede definirse como un diámetro de partícula a un volumen acumulado del 50 % en una curva de distribución de tamaño de partícula. El diámetro de partícula promedio (D_{50}), por ejemplo, puede medirse usando un método de difracción láser. Por ejemplo, en un método de medición del diámetro de partícula promedio (D_{50}) del material activo de electrodo positivo, después de dispersarse las partículas del material activo de electrodo positivo en un medio de dispersión, el medio de dispersión se introduce en un instrumento de medición de tamaño de partícula por difracción láser comercial (por ejemplo, Microtrac MT 3000) y se irradia con ondas ultrasónicas que tienen una frecuencia de aproximadamente 28 kHz y una salida de 60 W, y luego puede calcularse el diámetro de partícula promedio (D_{50}) en el volumen acumulado del 50 % mediante el instrumento de medición.

El material activo de electrodo positivo tiene un tamaño de cristalito de 180 nm o más, puede tener preferiblemente un tamaño de cristalito de 200 nm o más, y puede tener más preferiblemente un tamaño de cristalito de 220 nm o más. El material activo de electrodo positivo que satisface el tamaño de cristalito anterior según una realización de la presente invención puede suprimir la rotura de partículas provocada por la laminación, y pueden mejorarse las características de vida útil y la estabilidad.

En la presente invención, la expresión "partícula" indica un gránulo con un tamaño de micrómetros, y cuando se amplía la partícula y se observa, la partícula puede identificarse como "grano" que tiene una forma de cristal con un tamaño de unas pocas decenas de nanómetros. Cuando se amplía adicionalmente el grano, es posible identificar una región independiente que tiene una forma en la que los átomos forman una estructura de red cristalina en una dirección predeterminada, en el que la región se denomina "cristalito", y el tamaño de la partícula observada mediante difracción de rayos X (XRD) se define como tamaño del cristalito. Con respecto a un método de medición del tamaño de cristalito, el tamaño de cristalito puede determinarse por ensanchamiento de los picos de los datos de XRD y puede calcularse de manera cuantitativa a partir de la ecuación de Scherrer.

El óxido compuesto de litio-metal de transición según la realización de la presente invención puede tener una razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a elementos metálicos totales (M) excluyendo el litio de 0,98 a 1,05, preferiblemente de 1,00 a 1,04 y más preferiblemente de 1,02 a 1,03. Puede formarse fácilmente una única partícula del material activo de electrodo positivo presinterizando el precursor en condiciones específicas durante la preparación del material activo de electrodo positivo y, además, controlando la cantidad de una materia prima de litio añadida para satisfacer Li/M según una realización de la presente invención a pesar de que el óxido compuesto de litio-metal de transición tiene una composición que incluye el 65 % en mol o más de níquel (Ni) y el 5 % en mol o más de manganeso (Mn).

Además, el óxido compuesto de litio-metal de transición según la realización de la presente invención puede incluir además al menos un elemento promotor de crecimiento de partículas seleccionado del grupo que consiste en estroncio (Sr), zirconio (Zr), magnesio (Mg), itrio (Y) y aluminio (Al) y más preferiblemente, puede incluir además un elemento promotor de crecimiento de partículas de Sr y/o Zr. El elemento promotor de crecimiento de partículas puede incluirse en una cantidad de 500 ppm a 2.000 ppm, preferiblemente de 800 ppm a 1.800 ppm y más preferiblemente de 1.000 ppm a 1.500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo. Puesto que el elemento promotor de crecimiento de partículas se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, la única partícula del material activo de electrodo positivo puede formarse fácilmente a pesar de que el óxido compuesto de litio-metal de transición tiene una composición que incluye el 65 % en mol o más de níquel (Ni) y el 5 % en mol o más de manganeso (Mn). En general, el manganeso (Mn) es desventajoso en la formación de una estructura dispuesta en capas y actúa para inhibir el crecimiento de partícula debido a su alto número de oxidación, pero el cobalto (Co) es un elemento favorable para la formación de la estructura dispuesta en capas y desempeña un papel en la promoción del crecimiento de partícula de un óxido compuesto de litio-metal de transición a base de NCM. Sin embargo, según una realización de la presente invención, puesto que el dopado con el elemento promotor de crecimiento de partículas puede aumentar la energía superficial del material activo de electrodo positivo, puede lograrse un crecimiento de partícula continuo.

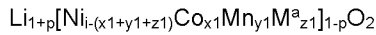
Además, el material activo de electrodo positivo puede contener una impureza de cloro (Cl) en una cantidad de 20 ppm o menos, preferiblemente de 10 ppm o menos y más preferiblemente de 5 ppm o menos. En un caso en el que el material activo de electrodo positivo contiene la impureza de Cl, puede corroerse un colector de electrodo positivo de aluminio (Al), pero, puesto que no se usa una materia prima que contiene Cl durante la preparación del material activo de electrodo positivo según una realización de la presente invención, la impureza de Cl puede estar

contenida en una cantidad de 20 ppm o menos.

Específicamente, el óxido compuesto de litio-metal de transición según la realización de la presente invención puede estar representado por la fórmula 1 a continuación.

5

[Fórmula 1]



10 En la fórmula 1, M^a es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Sr, Zr, Mg, Y y Al, y $-0,02 \leq p \leq 0,05$, $0 < x1$, $0,05 \leq y1$, $0 \leq z1 \leq 0,1$ y $0,05 < x1 + y1 + z1 \leq 0,35$.

15 En el óxido compuesto de litio-metal de transición de fórmula 1, el Li puede incluirse en una cantidad correspondiente a 1+p, es decir, $0,98 \leq 1+p \leq 1,05$. Cuando 1+p es menor de 0,98, puede reducirse la capacidad, y cuando 1+p es mayor de 1,05, puede aumentarse la resistencia debido a que gran parte del Li reside en la superficie del material activo de electrodo positivo. El Li puede incluirse más preferiblemente en una cantidad que satisface $1,0 \leq 1+p \leq 1,04$, teniendo en cuenta el efecto de mejora de las características de capacidad del material activo de electrodo positivo y el efecto de formación de una única partícula durante la preparación del material activo debido al control de la cantidad del Li.

20 En el óxido compuesto de litio-metal de transición de fórmula 1, se incluye Ni en una cantidad correspondiente a $1-(x1+y1+z1)$, de modo que $0,65 \leq 1-(x1+y1+z1) < 0,95$. El Ni puede incluirse más preferiblemente en una cantidad que satisfaga $0,70 \leq 1-(x1+y1+z1) < 0,95$.

25 En el óxido compuesto de litio-metal de transición de fórmula 1, se incluye Co en una cantidad correspondiente a x1, es decir, $0 < x1$. El Co puede incluirse específicamente en una cantidad que satisfaga $0,1 \leq x1 \leq 0,3$ teniendo en cuenta un efecto significativo de mejora de las características de capacidad debido a la inclusión del Co.

30 En el óxido compuesto de litio-metal de transición de fórmula 1, se incluye Mn en una cantidad correspondiente a y1, es decir, $0,05 \leq y1$. El Mn puede mejorar la estabilidad del material activo de electrodo positivo, y como resultado, puede mejorar la estabilidad de la batería. El Mn puede incluirse específicamente en una cantidad que satisfaga $0,05 \leq y1 \leq 0,2$.

35 En el óxido compuesto de litio-metal de transición de fórmula 1, M^a puede ser un elemento dopante incluido en una estructura cristalina del óxido compuesto de litio-metal de transición, en el que el M^a puede incluirse en una cantidad correspondiente a z1, es decir, $0 \leq z1 \leq 0,1$.

40 El material activo de electrodo positivo según la realización de la presente invención puede contener un subproducto de litio residual en una cantidad del 0,5 % en peso o menos, preferiblemente del 0,48 % en peso o menos y más preferiblemente del 0,46 % en peso o menos basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo.

45 Puesto que se satisface el área de superficie específica y/o la cantidad del subproducto de litio anteriores, puede reducirse la reacción secundaria con la disolución de electrolito y puede reducirse la cantidad del gas generado durante el funcionamiento de la celda.

50 Cuando el material activo de electrodo positivo se analiza térmicamente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), el material activo de electrodo positivo produce un pico principal con un flujo térmico máximo a 235 °C o más, preferiblemente de 235 °C a 240 °C y más preferiblemente de 236 °C a 238 °C. Por consiguiente, puede confirmarse que el material activo de electrodo positivo según la realización de la presente invención garantiza una excelente estabilidad térmica.

55 Además, con respecto al material activo de electrodo positivo según la realización de la presente invención, puede formarse una porción de recubrimiento que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al, boro (B), Zr, titanio (Ti), Mg, tántalo (Ta), niobio (Nb), molibdeno (Mo) y cromo (Cr) sobre la superficie de la partícula que incluye el óxido compuesto de litio-metal de transición. La porción de recubrimiento puede incluir preferiblemente Al, B y/o Nb, y puede incluir más preferiblemente Al. Puesto que se forma adicionalmente la porción de recubrimiento, puede reducirse adicionalmente el subproducto de litio sobre la superficie de la partícula y puede reducirse adicionalmente la cantidad del gas generado durante el funcionamiento de la celda.

60 <Método de preparación de un material activo de electrodo positivo>

A continuación, se describirá un método de preparación del material activo de electrodo positivo de la presente invención.

65 El material activo de electrodo positivo de la presente invención se prepara incluyendo las etapas de: preparar un precursor que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn) en el que la cantidad del níquel (Ni) es del 65 %

5 en mol o más y la cantidad del manganeso (Mn) es del 5 % en mol o más basándose en la cantidad total de metales de transición; presinterizar el precursor a de 600 °C a 800 °C durante de 4 a 8 horas; y mezclar el precursor presinterizado con una materia prima de litio y realizar una sinterización secundaria en la mezcla a una temperatura de 850 °C o más para formar un óxido compuesto de litio-metal de transición que se compone de una única partícula.

El método de preparación del material activo de electrodo positivo se describirá con detalle para cada etapa.

10 En primer lugar, se prepara un precursor que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn), en el que la cantidad del níquel (Ni) es del 65 % en mol o más y la cantidad del manganeso (Mn) es del 5 % en mol o más basándose en la cantidad total de metales de transición.

15 El precursor de material activo de electrodo positivo puede usarse adquiriendo un precursor de material activo de electrodo positivo disponible comercialmente, o puede prepararse según un método de preparación de un precursor de material activo de electrodo positivo que se conoce bien en la técnica.

20 Por ejemplo, el precursor puede prepararse mediante una reacción de coprecipitación añadiendo un agente complejante que contiene catión amonio y un compuesto básico a una disolución de metal de transición que incluye una materia prima que contiene níquel, una materia prima que contiene cobalto y una materia prima que contiene manganeso.

25 La materia prima que contiene níquel, por ejemplo, puede incluir sales de ácido acético, nitratos, sulfatos, haluros, sulfuros, hidróxidos, óxidos u oxihidróxidos que contienen níquel, y puede incluir específicamente Ni(OH)₂, NiO, NiOOH, NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O, NiC₂O₂·2H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, NiSO₄, NiSO₄·6H₂O, una sal de níquel de ácido graso, un haluro de níquel, o una combinación de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

30 La materia prima que contiene cobalto puede incluir sales de ácido acético, nitratos, sulfatos, haluros, sulfuros, hidróxidos, óxidos u oxihidróxidos que contienen cobalto, y puede incluir específicamente Co(OH)₂, CoOOH, Co(OCOCH₃)₂·4H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Co(SO₄)₂, Co(SO₄)₂·7H₂O, o una combinación de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

35 La materia prima que contiene manganeso, por ejemplo, puede incluir sales de ácido acético, nitratos, sulfatos, haluros, sulfuros, hidróxidos, óxidos u oxihidróxidos que contienen manganeso, o una combinación de los mismos, y puede incluir específicamente un óxido de manganeso tal como Mn₂O₃, MnO₂ y Mn₃O₄; una sal de manganeso tal como MnCO₃, Mn(NO₃)₂, MnSO₄, acetato de manganeso, dicarboxilato de manganeso, citrato de manganeso y una sal de manganeso de ácido graso; un oxihidróxido de manganeso, cloruro de manganeso, o una combinación de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

40 La disolución de metal de transición puede prepararse añadiendo la materia prima que contiene níquel, la materia prima que contiene cobalto y la materia prima que contiene manganeso a un disolvente, específicamente agua, o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (por ejemplo, alcohol, etc.) que puede mezclarse de manera uniforme con el agua, o puede prepararse mezclando una disolución acuosa de la materia prima que contiene níquel, una disolución acuosa de la materia prima que contiene cobalto, y la materia prima que contiene manganeso.

45 El agente complejante que contiene catión amonio, por ejemplo, puede incluir NH₄OH, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, NH₄Cl, CH₃COONH₄, NH₄CO₃, o una combinación de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos. El agente complejante que contiene catión amonio puede usarse en forma de una disolución acuosa, y en este caso, como disolvente puede usarse agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (específicamente, alcohol, etc.), que puede mezclarse de manera uniforme con el agua.

50 El compuesto básico puede incluir un hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo, tal como NaOH, KOH o Ca(OH)₂, un hidrato de los mismos, o una combinación de los mismos. El compuesto básico también puede usarse en forma de una disolución acuosa, y en este caso, como disolvente puede usarse agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (específicamente, alcohol, etc.), que puede mezclarse de manera uniforme con el agua.

55 El compuesto básico se añade para ajustar el pH de una disolución de reacción, en el que el compuesto básico puede añadirse en una cantidad tal que el pH de la disolución de metal sea de 11 a 13.

60 La reacción de coprecipitación puede realizarse en un intervalo de temperatura de 40 °C a 70 °C en una atmósfera inerte tal como nitrógeno o argón.

65 Se forman partículas de un hidróxido de níquel-cobalto-manganeso mediante el procedimiento descrito anteriormente, y se precipitan en la disolución de reacción. Las concentraciones de la materia prima que contiene níquel, la materia prima que contiene cobalto y la materia prima que contiene manganeso pueden ajustarse para preparar un precursor en el que la cantidad del níquel (Ni) es del 65 % en mol o más y la cantidad del manganeso (Mn) es del 5 % en mol o más basándose en la cantidad total de los metales de transición. Las partículas de

hidróxido de níquel-cobalto-manganeso precipitadas pueden separarse según un método convencional y secarse para preparar un precursor de níquel-cobalto-manganeso. El precursor puede ser una partícula secundaria que se forma por agregación de partículas primarias, y la partícula secundaria de precursor puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 3 μm a 6 μm , preferiblemente de 3 μm a 5 μm y más preferiblemente de 3 μm a 4 μm .

A continuación, el precursor se presinteriza a de 600 °C a 800 °C. El precursor puede presinterizarse más preferiblemente a de 630 °C a 780 °C, por ejemplo, de 650 °C a 750 °C. Puesto que el precursor se presinteriza dentro del intervalo de temperatura anterior, puede retirarse el gas en la partícula secundaria y puede garantizarse unas fuerzas de enlace entre los iones metálicos y el oxígeno. Puesto que se garantizan las fuerzas de enlace estables entre los iones metálicos y el oxígeno, puede usarse energía térmica en el crecimiento de partícula durante la sinterización posterior. Por tanto, puesto que el precursor se somete a la presinterización, puede formarse fácilmente una única partícula durante la sinterización secundaria que se realiza después del mezclado con la materia prima de litio. En un caso en el que la temperatura de presinterización es menor de 600 °C, el ion metálico y el oxígeno no pueden unirse suficientemente entre sí, y en un caso en el que la temperatura de presinterización es mayor de 800 °C, puede producirse la separación de capas de óxidos metálicos.

La presinterización se realiza durante de 4 horas a 8 horas, y puede realizarse más preferiblemente durante de 5 horas a 7 horas. La presinterización puede realizarse en una atmósfera de aire o una atmósfera de oxígeno.

A continuación, el precursor presinterizado se mezcla con una materia prima de litio y se realiza una sinterización secundaria en la mezcla a una temperatura de 850 °C o más para formar un óxido compuesto de litio-metal de transición que se compone de una única partícula. Puede formarse una única partícula realizando una sinterización secundaria en el precursor presinterizado con la materia prima de litio a una temperatura de 850 °C o más, y específicamente, puede formarse una única partícula que tiene el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de la partícula primaria de 2 μm a 10 μm .

Como materia prima de litio, pueden usarse sulfatos, nitratos, sales de ácido acético, carbonatos, oxalatos, citratos, haluros, hidróxidos u oxihidróxidos que contienen litio, y estos materiales no están particularmente limitados siempre que puedan disolverse en agua. Específicamente, la fuente de litio puede incluir 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 o $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

La materia prima de litio puede mezclarse de modo que la razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a los elementos metálicos totales (M) excluyendo el litio del óxido compuesto de litio-metal de transición esté en un intervalo de 0,98 a 1,05. La materia prima de litio puede mezclarse de modo que Li/M esté más preferiblemente en un intervalo de 1,00 a 1,04, por ejemplo, de 1,02 a 1,03. Puesto que la cantidad de la materia prima de litio añadida se ajusta de modo que Li/M satisface el intervalo anterior, puede formarse fácilmente un único cristal del material activo de electrodo positivo a pesar de que el óxido compuesto de litio-metal de transición tiene una composición que incluye el 65 % en mol o más de níquel (Ni) y el 5 % en mol o más de manganeso (Mn).

La sinterización secundaria se realiza a una temperatura de 850 °C o más, preferiblemente de 880 °C a 980 °C y más preferiblemente de 870 °C a 900 °C. La sinterización secundaria puede realizarse durante de 6 horas a 24 horas, preferiblemente de 7 horas a 20 horas y más preferiblemente de 8 horas a 12 horas. La sinterización secundaria puede realizarse en una atmósfera de oxígeno o una atmósfera de aire, y puede realizarse más preferiblemente en una atmósfera de oxígeno.

Cuando la sinterización secundaria, la sinterización puede realizarse después del mezclado adicional de un promotor de crecimiento de partículas que incluye al menos un elemento promotor de crecimiento de partículas seleccionado del grupo que consiste en Sr, Zr, Mg, Y y Al, y más preferiblemente, puede mezclarse adicionalmente un promotor de crecimiento de partículas que incluye un elemento promotor de crecimiento de partículas de Sr y/o Zr. El promotor de crecimiento de partículas puede mezclarse de modo que el elemento promotor de crecimiento de partículas puede incluirse en una cantidad de 500 ppm a 2.000 ppm, preferiblemente de 800 ppm a 1.800 ppm y más preferiblemente de 1.000 ppm a 1.500 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo. Puesto que el promotor de crecimiento de partículas se mezcla adicionalmente dentro del intervalo anterior, puede formarse fácilmente la única partícula del material activo de electrodo positivo a pesar de que el óxido compuesto de litio-metal de transición tiene una composición que incluye el 65 % en mol o más de níquel (Ni) y el 5 % en mol o más de manganeso (Mn).

La sinterización secundaria puede realizarse de modo que la partícula primaria de la única partícula preparada del material activo de electrodo positivo a base de NCM tenga un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 2 μm a 10 μm . La sinterización puede realizarse más preferiblemente de modo que la partícula primaria tenga un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 3 μm a 7 μm , por ejemplo, de 6 μm a 7 μm .

A continuación, para retirar los subproductos de litio presentes sobre la superficie del óxido compuesto de litio-metal de transición, puede realizarse adicionalmente un procedimiento de lavado del óxido compuesto de litio-metal de transición.

5 Con respecto a un óxido compuesto de litio-metal de transición que contiene una alta concentración de níquel, puesto que es estructuralmente inestable en comparación con un óxido compuesto de litio-metal de transición que contiene un bajo contenido de níquel, se generan más subproductos de litio, tales como hidróxido de litio o carbonato de litio sin reaccionar, en un procedimiento de preparación. En un caso en el que está presente una gran cantidad de los subproductos de litio en el material activo de electrodo positivo, los subproductos de litio reaccionan con la disolución de electrolito para generar gas y provocar un fenómeno de hinchamiento, y como resultado, se reduce significativamente la estabilidad a alta temperatura. Por tanto, puede realizarse adicionalmente un procedimiento de lavado para retirar los subproductos de litio del óxido compuesto de litio-metal de transición que contiene una alta concentración de níquel.

15 El procedimiento de lavado, por ejemplo, puede realizarse mediante un método de añadir el óxido compuesto de litio-metal de transición a agua ultrapura y agitar. En este caso, la temperatura de lavado puede ser de 20 °C o menos, por ejemplo, de 10 °C a 20 °C, y el tiempo de lavado puede estar en un intervalo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 1 hora. Cuando la temperatura de lavado y el tiempo de lavado satisfacen respectivamente los intervalos anteriores, pueden retirarse eficazmente los subproductos de litio.

20 A continuación, puede formarse una porción de recubrimiento mezclando de manera selectiva el óxido compuesto de litio-metal de transición y una materia prima de recubrimiento que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al, B, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo y Cr y realizando un tratamiento térmico. La materia prima de recubrimiento puede incluir preferiblemente Al, B y/o Nb, y puede incluir más preferiblemente Al. En un caso en el que la materia prima de recubrimiento es Al, por ejemplo, puede usarse $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , AlPO_4 , AlCl_3 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

25 El tratamiento térmico puede realizarse en un intervalo de temperatura de 250 °C a 350 °C, y puede realizarse más preferiblemente en un intervalo de temperatura de 270 °C a 300 °C. El tratamiento térmico puede realizarse durante de 4 horas a 6 horas.

30 Puesto que se forma adicionalmente la porción de recubrimiento, pueden reducirse adicionalmente los subproductos de litio sobre la superficie de la partícula y puede reducirse adicionalmente la cantidad del gas generado durante el funcionamiento de la celda.

<Electrodo positivo y batería secundaria>

35 Según otra realización de la presente invención, se proporcionan un electrodo positivo para una batería secundaria y una batería secundaria de litio que incluyen el material activo de electrodo positivo anterior.

40 Específicamente, el electrodo positivo incluye un colector de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo que se dispone sobre el colector de electrodo positivo e incluye el material activo de electrodo positivo.

45 En el electrodo positivo, el colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares. Además, el colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

50 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.

55 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 del agente conductor pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial; materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico y fibras de carbono; polvo o fibras de metal tal como cobre, níquel, aluminio y plata; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El agente conductor puede incluirse 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.

65 Además, el aglutinante mejora la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente. Ejemplos específicos del aglutinante pueden

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

10 El electrodo positivo puede prepararse según un método de preparación típico de un electrodo positivo excepto porque se usa el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente. Específicamente, se recubre el colector de electrodo positivo con una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo, que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente, así como de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor, y luego puede prepararse el electrodo positivo secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto. En este caso, los tipos y las cantidades del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el agente conductor son iguales a los descritos previamente.

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

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

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

35 La batería secundaria de litio incluye específicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto para estar orientado hacia el electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en el que el electrodo positivo es tal como se describió anteriormente. Además, la batería secundaria de litio puede incluir además de manera selectiva un receptáculo de batería que aloja un conjunto de electrodos del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, y un elemento de sellado que sella el receptáculo de batería.

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

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

50 La capa de material activo de electrodo negativo incluye de manera selectiva un aglutinante y un agente conductor además del material activo de electrodo negativo. La capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse recubriendo el colector de electrodo negativo con una composición para formar un electrodo negativo en forma de suspensión, que incluye de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor, así como el material activo de electrodo negativo, y secando el colector de electrodo negativo recubierto, o puede prepararse sometiendo a colada la composición para formar un electrodo negativo sobre un soporte separado y luego laminando una película separada del soporte sobre el colector de electrodo negativo.

55 Un compuesto capaz de intercalar y desintercalar de manera reversible litio puede usarse como material activo de electrodo negativo. Ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo pueden ser un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibras de carbono grafitizadas y carbono amorfo; un compuesto metálico que puede alearse con litio tal como silicio (Si), aluminio (Al), estaño (Sn), plomo (Pb), zinc (Zn), bismuto (Bi), indio (In), magnesio (Mg), galio (Ga), cadmio (Cd), una aleación de Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; un óxido metálico que puede estar dopado y no dopado con litio tal como SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , óxido de vanadio y óxido de litio-vanadio; o un material compuesto que incluye el compuesto metálico y el material carbonoso tal como un

material compuesto de Si-C o un material compuesto de Sn-C, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, puede usarse una película delgada de litio metálico como material activo de electrodo negativo. Además, puede usarse tanto carbono de baja cristalización como carbono de alta cristalización como material de carbono. Ejemplos típicos del carbono de baja cristalización pueden ser carbono blando y carbono duro, y ejemplos típicos del carbono de alta cristalización pueden ser grafito natural o grafito artificial irregular, plano, en escamas, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibras de carbono a base de brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase y carbono sinterizado a alta temperatura tal como coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo.

Además, el aglutinante y el agente conductor pueden ser los mismos que los descritos previamente en el electrodo positivo.

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

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

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

Puede usarse cualquier disolvente orgánico como disolvente orgánico sin limitación particular siempre que pueda funcionar como medio a través del cual pueden moverse los iones implicados en una reacción electroquímica de la batería. Específicamente, como disolvente orgánico puede usarse un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona y ϵ -caprolactona; un disolvente a base de éter tal como dibutil éter o tetrahidrofurano; un disolvente a base de cetona tal como ciclohexanona; un disolvente a base de hidrocarburo aromático tal como benceno y fluorobenceno; o un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC) y carbonato de propileno (PC); un disolvente a base de alcohol tal como alcohol etílico y alcohol isopropílico; nitrilos tales como R-CN (donde R es un grupo hidrocarburo C2-C20 lineal, ramificado o cíclico y puede incluir un anillo aromático con dobles enlaces o un enlace éter); amidas tales como dimetilformamida; dioxolanos tales como 1,3-dioxolano; o sulfolanos. Entre estos disolventes, puede usarse el disolvente a base de carbonato, y por ejemplo, puede usarse una mezcla de un carbonato cíclico (por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno) que tiene alta conductividad iónica y alta constante dieléctrica, lo que puede aumentar el rendimiento de carga/descarga de la batería, y un compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad (por ejemplo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo). En este caso, el rendimiento de la disolución de electrolito puede ser excelente cuando se mezclan el carbonato cíclico y el carbonato en cadena 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 la batería secundaria de litio. Específicamente, como sal de litio puede usarse 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 o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. La sal de litio puede usarse en un intervalo de concentración de 0,1 M a 2,0 M. En un caso en el que la concentración de la sal de litio se incluye dentro del intervalo anterior, puesto que el electrolito puede tener una conductividad y una viscosidad apropiadas, puede obtenerse un excelente rendimiento del electrolito y pueden moverse eficazmente los iones de litio.

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

basándose en el 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 capacidad de descarga, características de salida y una retención de capacidad excelentes, la batería secundaria de litio es adecuada para dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y cámaras digitales, y automóviles eléctricos tales como vehículos eléctricos híbridos (HEV).

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

El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de al menos un dispositivo de tamaño mediano y grande de una herramienta eléctrica; 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 con detalle ejemplos de la presente invención de tal manera que pueda llevarse a cabo fácilmente por un experto en la técnica a la que pertenece la presente invención.

Ejemplo 1

En un reactor de tipo discontinuo de 5 l ajustado a 60 °C, se mezclaron NiSO₄, CoSO₄ y MnSO₄ en agua en cantidades tales que la razón molar de níquel:cobalto:manganeso era de 82:12:6 para preparar una disolución formadora de precursor con una concentración de 2,4 M.

Se colocó 1 l de agua desionizada en un reactor de coprecipitación (capacidad de 5 l), luego se purgó el reactor con gas de nitrógeno a una velocidad de 2 l/min para retirar el oxígeno disuelto en el agua y crear una atmósfera no oxidante en el reactor. Después de eso, se añadieron 10 ml de una disolución acuosa de NaOH al 25 %, y luego se realizó la agitación a una velocidad de 1.200 rpm y una temperatura de 60 °C para mantener el pH a 12,0.

Posteriormente, se realizó una reacción de coprecipitación durante 18 horas mientras se añadía la disolución formadora de precursor a una velocidad de 180 ml/h junto con una disolución acuosa de NaOH y una disolución acuosa de NH₄OH para formar partículas de un hidróxido que contiene níquel-cobalto-manganeso (Ni_{0,82}Co_{0,12}Mn_{0,06}(OH)₂). Se separaron las partículas de hidróxido, se lavaron y luego se secaron en un horno a 120 °C para preparar un precursor de material activo de electrodo positivo (D₅₀=4 μm). Por tanto, se preparó el precursor de material activo de electrodo positivo en forma de partícula secundaria en la que se agregaron las partículas primarias.

Se presinterizó el precursor de material activo de electrodo positivo así preparado a 700 °C durante 5 horas en una atmósfera de aire. Después de eso, se añadieron el precursor de material activo de electrodo positivo presinterizado y una materia prima de litio, LiOH, a una mezcladora Henschel (700 l) de modo que la razón molar Li/M(Ni,Co,Mn) final era de 1,02, y se mezclaron a una velocidad en el centro de 300 rpm durante 20 minutos. Se colocó el polvo mixto en un crisol de alúmina con un tamaño de 330 mm×330 mm y se sometió a sinterización secundaria a 880 °C durante 10 horas en una atmósfera de oxígeno (O₂) para formar un óxido compuesto de litio-metal de transición.

Se añadieron 300 g del óxido compuesto de litio-metal de transición así preparado a 300 ml de agua ultrapura y se agitaron durante 30 minutos para lavar el óxido compuesto de litio-metal de transición, y se filtró el óxido compuesto de litio-metal de transición lavado durante 20 minutos. Se secó el óxido compuesto de litio-metal de transición filtrado a 130 °C durante 10 horas en un horno de vacío y luego se tamizó para preparar un material activo de electrodo positivo. El material activo de electrodo positivo así preparado contenía 5 ppm de cloro (Cl) como impureza.

Ejemplo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque, durante la sinterización secundaria, se realizó la sinterización después de mezclarse adicionalmente SrCO₃ de modo que la concentración alcanzó 1.200 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo.

Ejemplo 3

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto porque se ajustó la temperatura de presinterización a 600 °C.

Ejemplo 4

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se ajustó la temperatura de presinterización a 780 °C.

Ejemplo 5

5 Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque, durante la sinterización secundaria, se mezcló una materia prima de litio, LiOH, de modo que la razón molar Li/M(Ni,Co,Mn) final era de 1,01.

Ejemplo 6

10 Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque, durante la sinterización secundaria, se mezcló una materia prima de litio, LiOH, de modo que la razón molar Li/M(Ni,Co,Mn) final era de 1,04.

Ejemplo comparativo 1

15 Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se formó un óxido compuesto de litio-metal de transición mezclando un precursor de material activo de electrodo positivo, que no se presinterizó, con una materia prima de litio y luego se sinterizó la mezcla a 880 °C durante 20 10 horas en una atmósfera de oxígeno (O₂).

Ejemplo comparativo 2

25 Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se formó un óxido compuesto de litio-metal de transición mezclando un precursor de material activo de electrodo positivo, que no se presinterizó, con una materia prima de litio y luego se sinterizó la mezcla a 770 °C durante 10 horas en una atmósfera de oxígeno (O₂).

Ejemplo comparativo 3

30 Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se ajustó la temperatura de presinterización a 400 °C.

Ejemplo comparativo 4

35 Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se ajustó la temperatura de presinterización a 1.000 °C.

[Ejemplo experimental 1: Observación de material activo de electrodo positivo]

40 En las figuras 1 a 4 se ilustran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) ampliadas de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2.

Haciendo referencia a las figuras 1 a 4, los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 y 2 de la presente invención estaban formados por una estructura primaria de una única partícula, pero puede confirmarse que los ejemplos comparativos 1 y 2, en los que el precursor no se presinterizó, estaban en forma de una partícula secundaria en la que se agregaron las partículas primarias entre sí. Con respecto a la figura 3 (ejemplo comparativo 1), las partículas primarias crecieron significativamente, pero no se formó un único cristal y estaba todavía en forma de una partícula secundaria agregada.

50 [Ejemplo experimental 2: Área de superficie específica, diámetro de partícula primaria y tamaño de cristalito del material activo de electrodo positivo]

Se midieron las áreas de superficie específica, los diámetros de partículas primarias y los tamaños de cristalito de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 4. Se midieron los diámetros de partículas primarias de los ejemplos 1 a 6 usando un método de difracción láser, se midieron los diámetros de partículas primarias de los ejemplos comparativos 1 a 4 usando imágenes de SEM, y se midieron los tamaños de cristalito mediante XRD y se calcularon sus valores.

[Tabla 1]

	Presencia de una única partícula	Partícula primaria (μm)	Tamaño de cristalito (nm)
Ejemplo 1	○	D ₅₀ 6,5	220
Ejemplo 2	○	D ₅₀ 7,0	250
Ejemplo 3	○	D ₅₀ 6,2	230

Ejemplo 4	o	D ₅₀ 6,6	230
Ejemplo 5	o	D ₅₀ 6,2	215
Ejemplo 6	o	D ₅₀ 6,0	215
Ejemplo comparativo 1	x	de 1 a 4	180
Ejemplo comparativo 2	x	de 0,5 a 1	150
Ejemplo comparativo 3	x	de 1 a 4	190
Ejemplo comparativo 4	x	de 2 a 5	220

Haciendo referencia a la tabla 1, los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 6 estaban en forma de una única partícula, pero los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos comparativos 1 a 4 no estaban en forma de una única partícula, sino en forma de una partícula secundaria agregada. Además, los tamaños de cristalito de los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 6 eran mayores que los de los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 a 3.

[Ejemplo experimental 3: Medición de subproductos de litio]

Después de dispersarse 5 g de cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 4 en 100 ml de agua, se midió un cambio en el pH mientras que se valoraba la disolución con HCl 0,1 M para obtener una curva de valoración de pH. Se calcularon la cantidad residual de LiOH y la cantidad residual de Li₂CO₃ en cada material activo de electrodo positivo usando la curva de valoración de pH, y se evaluó la suma de estos valores como la cantidad residual total de subproductos de litio y se enumera en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Cantidad residual de subproductos de litio (% en peso)
Ejemplo 1	0,44
Ejemplo 2	0,40
Ejemplo 3	0,45
Ejemplo 4	0,46
Ejemplo 5	0,38
Ejemplo 6	0,35
Ejemplo comparativo 1	0,6
Ejemplo comparativo 2	0,7
Ejemplo comparativo 3	0,65
Ejemplo comparativo 4	0,7

Haciendo referencia a la tabla 2, los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 tenían una cantidad de subproductos de litio del 0,5 % en peso o menos, en los que se redujeron las cantidades de los subproductos de litio en comparación con las de los ejemplos comparativos 1 a 4.

[Ejemplo experimental 4: Evaluación de estabilidad térmica]

Se midió un flujo térmico según la temperatura para los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2 usando un calorímetro diferencial de barrido (Sensys evo DSC, SETARAM Instrumentation). Específicamente, se colocaron 16 mg de cada uno de los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2 en una bandeja resistente a la presión para la medición mediante DSC y luego se inyectaron 20 µl de una disolución de electrolito (EVPS). El intervalo de temperatura para el análisis mediante DSC se ajustó a de 25 °C a 400 °C, y se ajustó la velocidad de calentamiento a 10 °C/min. Se realizó la medición mediante DSC más de tres veces en cada uno de los materiales activos de electrodo positivo para calcular un valor promedio. Los resultados de la medición se presentan en la tabla 3 y la figura 5.

[Tabla 3]

	Temperatura de medición del pico principal (°C)
Ejemplo 1	235

Ejemplo 2	236
Ejemplo 3	235
Ejemplo comparativo 1	225
Ejemplo comparativo 2	220

Haciendo referencia a la tabla 3 y la figura 5, con respecto a los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 3, aparecieron picos principales a 235 °C o más, pero con respecto a los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 y 2, puede confirmarse que aparecieron picos principales a de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 225 °C que eran temperaturas relativamente menores. Esto indicó que los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 3 tenían mejores estabilidades térmicas que los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 y 2.

[Ejemplo experimental 5: Evaluación de corriente de fuga]

Se mezclaron cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 4, un agente conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVdF en un disolvente de N-metilpirrolidona a una razón en peso de 96:2:2 para preparar una mezcla de material de electrodo positivo (viscosidad: 5.000 mPa·s), y se recubrió una superficie de un colector de corriente de aluminio con la mezcla de material de electrodo positivo, se secó a 130 °C y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

Se usó metal de litio como electrodo negativo.

Se preparó cada batería secundaria de litio preparando un conjunto de electrodos disponiendo un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados tal como se describió anteriormente, disponiendo el conjunto de electrodos en una carcasa y luego inyectando una disolución de electrolito en la carcasa. En este caso, se preparó la disolución de electrolito disolviendo hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) 1,0 M en un disolvente orgánico que se componía de carbonato de etileno/carbonato de etilmetilo/carbonato de dietilo (razón en volumen de mezclado de EC/EMC/DEC=3/4/3).

Se realizaron experimentos de carga y descarga en cada semicelda de la batería secundaria de litio preparada tal como se describió anteriormente. Específicamente, después de cargarse y descargarse cada semicelda a 0,2 C/0,2 C y 50 °C, se cargó cada semicelda a 0,2 C hasta una tensión de 4,7 V en un modo de corriente constante/tensión constante (CCCV), se ajustó la terminación a 130 horas, luego se obtuvo una corriente de fuga promedio dividiendo la capacidad durante 130 horas entre el tiempo, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 4 y las figuras 6 a 9 a continuación.

[Tabla 4]

	Capacidad de carga (mAh/g)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Corriente de fuga promedio (mAh/h, 130 h)
Ejemplo 1	224	204	0,08
Ejemplo 2	223	202	0,05
Ejemplo 3	225	205	0,05
Ejemplo 4	224	205	0,04
Ejemplo 5	225	204	0,06
Ejemplo 6	225	204	0,06
Ejemplo comparativo 1	225	205	0,15
Ejemplo comparativo 2	225	207	0,23
Ejemplo comparativo 3	225	205	0,18
Ejemplo comparativo 4	220	195	-

Haciendo referencia a la tabla 4 y las figuras 6 a 9, en un caso en el que se usaron los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 6, puede confirmarse que las capacidades de carga y descarga eran excelentes y apenas se producía corriente de fuga. En cambio, en un caso en el que se usaron los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 a 3, puede entenderse que aumentó significativamente la cantidad de corriente de fuga durante 130 horas. Con respecto al ejemplo comparativo 4, puesto que la temperatura de presinterización era excesivamente alta, se produjo la separación de fases de Ni, Co y Mn y, por tanto, parece que se obtuvo menos capacidad.

[Ejemplo experimental 6: Evaluación de las características de almacenamiento a alta temperatura]

5 Se cargó cada una de las semiceldas de batería secundaria de litio preparadas como en el ejemplo experimental 5 usando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 3 a 0,5 C hasta una tensión de 4,4 V en un modo de CCCV (corriente de terminación de 1/20 C). Se apilaron alternativamente dos electrodos positivos así cargados y dos separadores de polietileno en la placa inferior de una celda de tipo botón. Después de eso, se colocó una celda de tipo botón, que se preparó inyectando una disolución de electrolito y luego cubriéndose con una junta, en una bolsa de aluminio y se selló a vacío.

10 Después de eso, se midió el gas generado durante el almacenamiento a 60 °C durante 2 semanas usando un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (CG-EM). Los resultados de los mismos se presentan en la tabla 6 a continuación.

[Tabla 6]

15

	Cantidad de gas generado durante el almacenamiento a alta temperatura (μl/g)
Ejemplo 1	2.000
Ejemplo 2	1.800
Ejemplo 3	1.850
Ejemplo 4	1.850
Ejemplo 5	2.000
Ejemplo 6	1.900
Ejemplo comparativo 1	3.500
Ejemplo comparativo 2	4.800
Ejemplo comparativo 3	3.200

20

Haciendo referencia a la tabla 6, con respecto a los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 6, las cantidades de gas generado durante el almacenamiento a alta temperatura se redujeron significativamente en comparación con las de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos comparativos 1 a 3.

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo positivo para una batería secundaria,
 5 en el que el material activo de electrodo positivo es un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn),
 en el que el óxido compuesto de litio-metal de transición comprende el níquel (Ni) en una cantidad del 65 % en mol o más y el manganeso (Mn) en una cantidad del 5 % en mol o más basándose en la cantidad total de metales de transición, y
 10 en el que el material activo de electrodo positivo se compone de una única partícula, y tiene un tamaño de cristalito de 180 nm o más.
- 15 2. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo positivo contiene una cantidad de una impureza de cloro (Cl) de 20 ppm o menos.
3. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo positivo contiene una cantidad de subproductos residuales de litio del 0,5 % en peso o menos basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo.
- 20 4. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo positivo produce un pico principal con un flujo térmico máximo a 235 °C o más cuando el material activo de electrodo positivo se analiza térmicamente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- 25 5. Método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el método:
 30 preparar un precursor que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn) en el que la cantidad del níquel (Ni) es del 65 % en mol o más y la cantidad del manganeso (Mn) es del 5 % en mol o más basándose en la cantidad total de metales de transición;
 presinterizar el precursor a de 600 °C a 800 °C durante de 4 a 8 horas; y
 35 mezclar el precursor presinterizado con una materia prima de litio y realizar una sinterización secundaria en la mezcla a una temperatura de 850 °C o más para formar un óxido compuesto de litio-metal de transición que se compone de una única partícula.
- 40 6. Método según la reivindicación 5, en el que el precursor se prepara mediante una reacción de coprecipitación añadiendo un agente complejante que contiene catión amonio y un compuesto básico a una disolución de metal de transición que incluye una materia prima que contiene níquel, una materia prima que contiene cobalto y una materia prima que contiene manganeso,
 45 en el que el compuesto básico se añade en una cantidad tal que el pH de la disolución de metal es de 11 a 13,
 en el que la reacción de coprecipitación se realiza en un intervalo de temperatura de 40 °C a 70 °C en una atmósfera inerte.
- 50 7. Método según la reivindicación 5, en el que la sinterización secundaria se realiza a de 880 °C a 980 °C.
8. Método según la reivindicación 5, en el que la materia prima de litio se mezcla de modo que la razón molar (Li/M) de litio (Li) con respecto a elementos metálicos totales (M) excluyendo el litio del óxido compuesto de litio-metal de transición está en un intervalo de 0,98 a 1,05.
- 55 9. Método según la reivindicación 5, en el que la sinterización secundaria se realiza después del mezclado adicional de un promotor de crecimiento de partículas que incluye al menos un elemento promotor de crecimiento de partículas seleccionado del grupo que consiste en: estroncio (Sr), zirconio (Zr), magnesio (Mg), itrio (Y) y aluminio (Al).
- 60 10. Método según la reivindicación 9, en el que el elemento promotor de crecimiento de partículas se incluye en el material activo de electrodo positivo en una cantidad de 500 ppm a 2.000 ppm basándose en el peso total del material activo de electrodo positivo.
- 65 11. Electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el electrodo positivo el material activo de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

FIG. 1

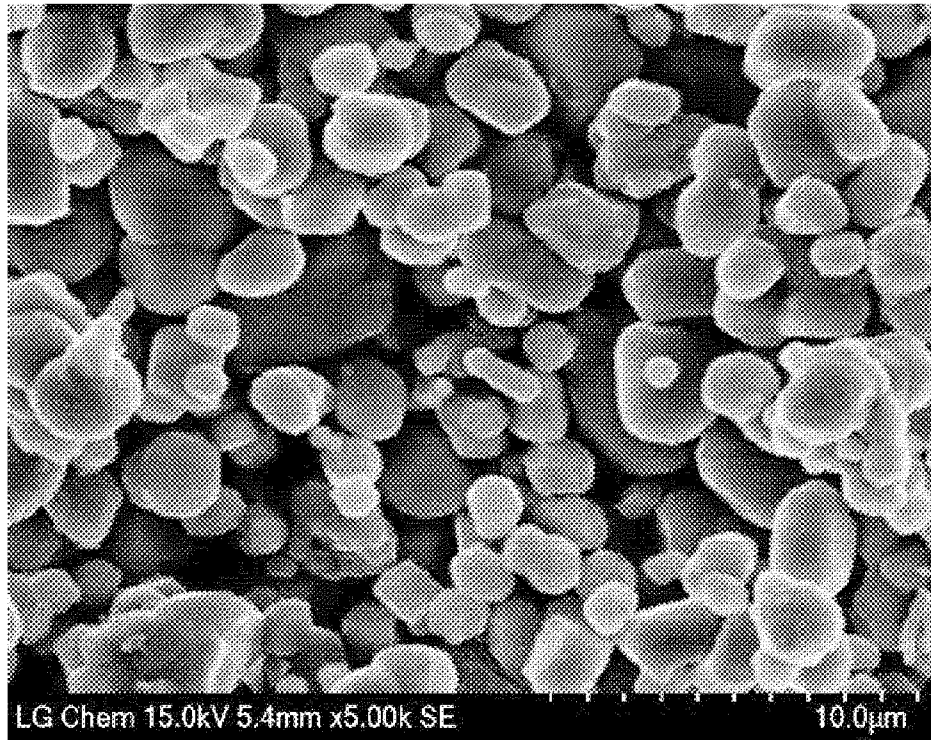


FIG. 2

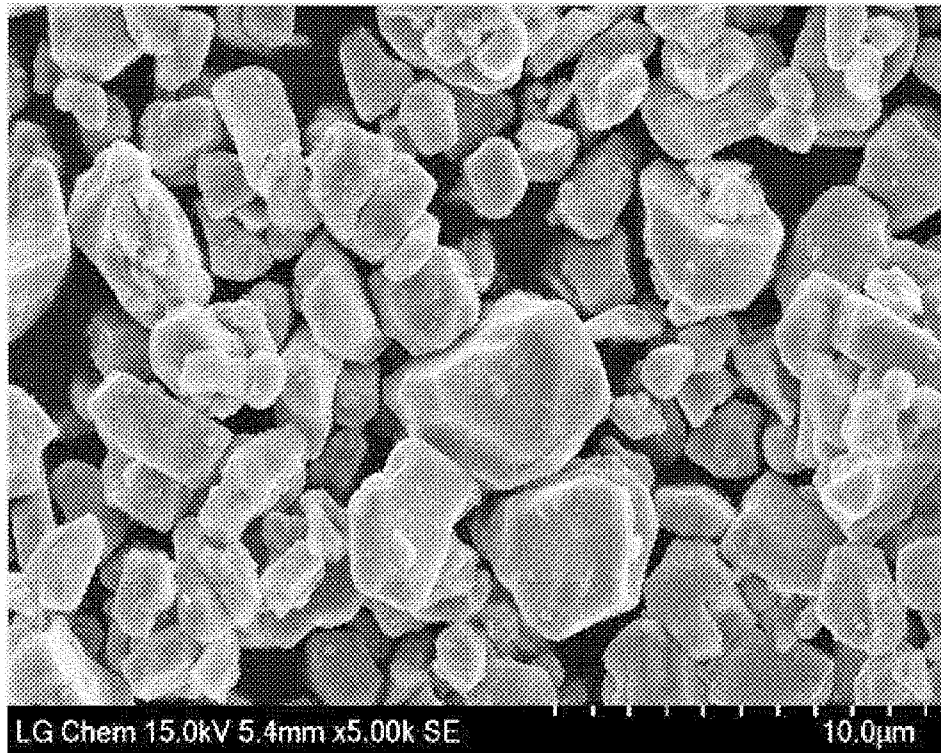


FIG. 3

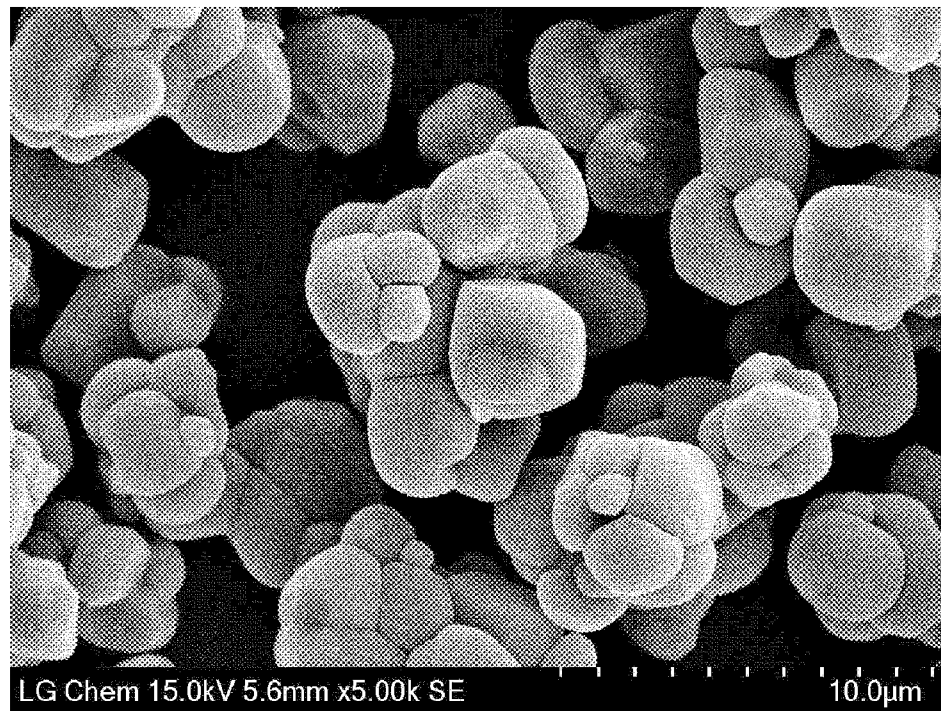


FIG. 4

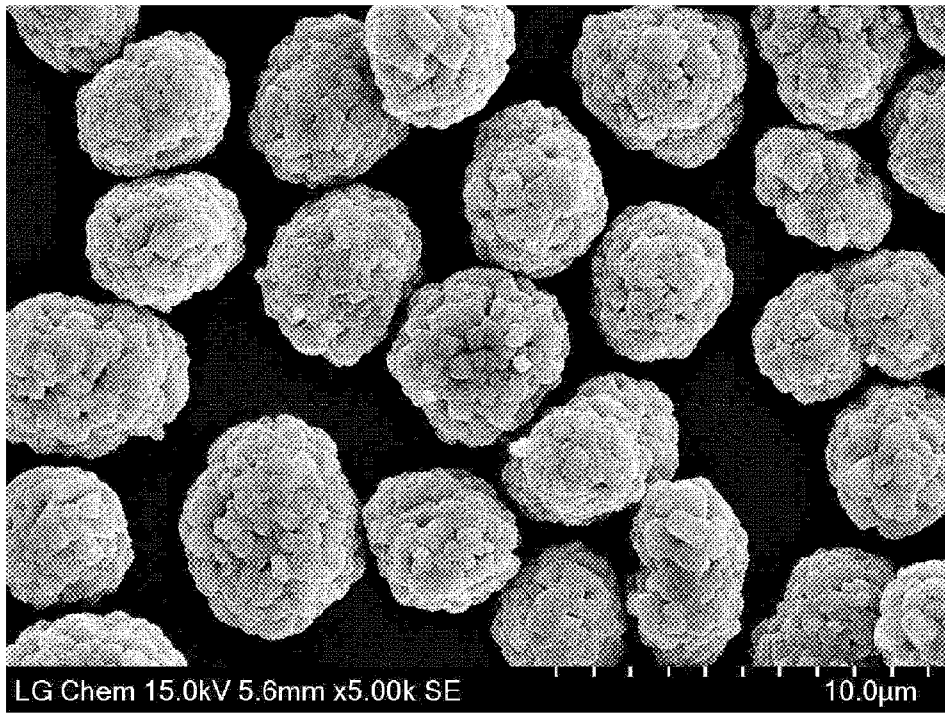


FIG. 5

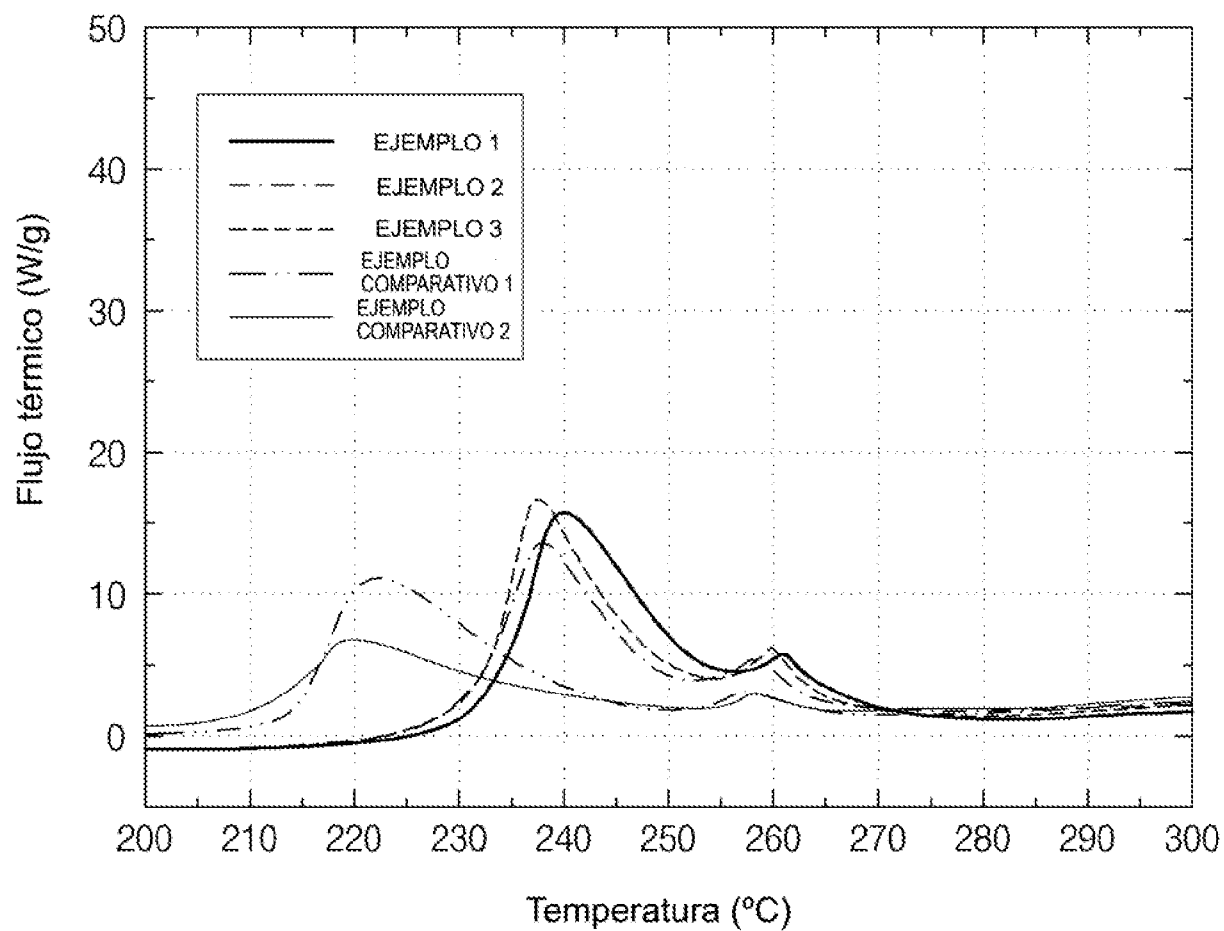


FIG. 6

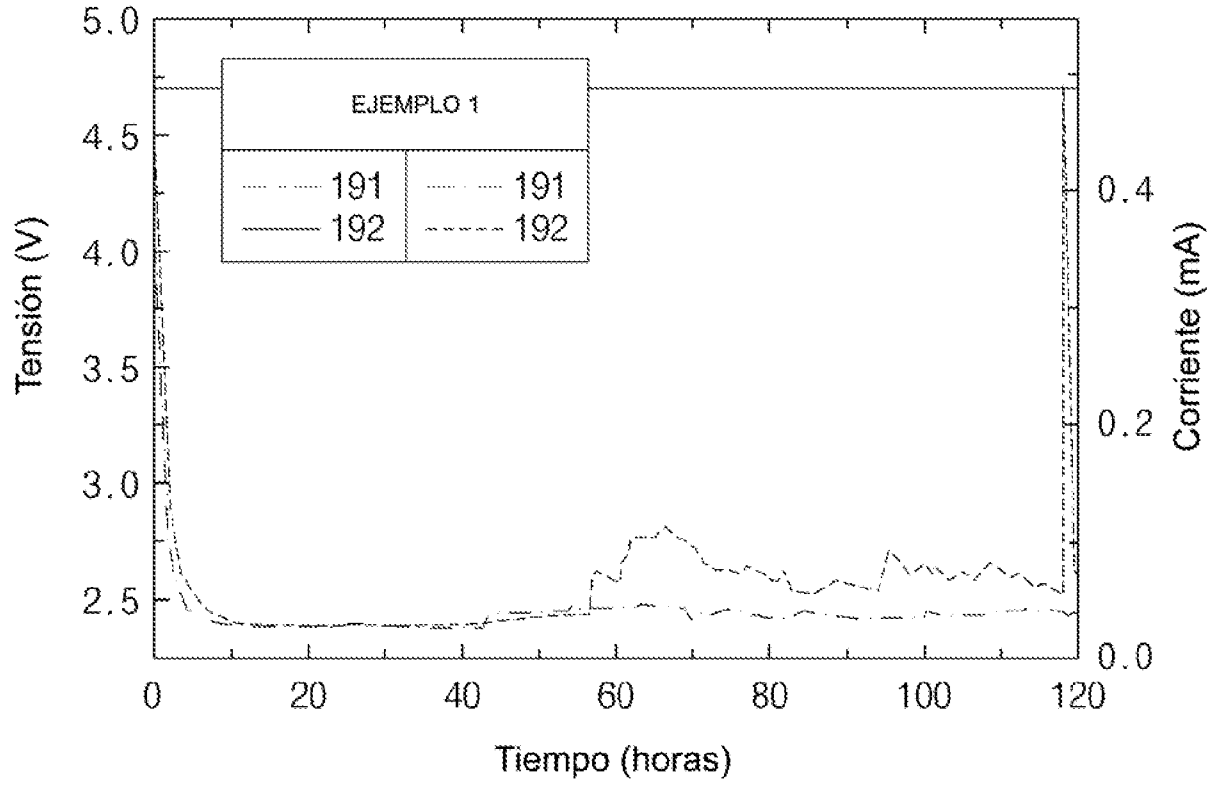


FIG. 7

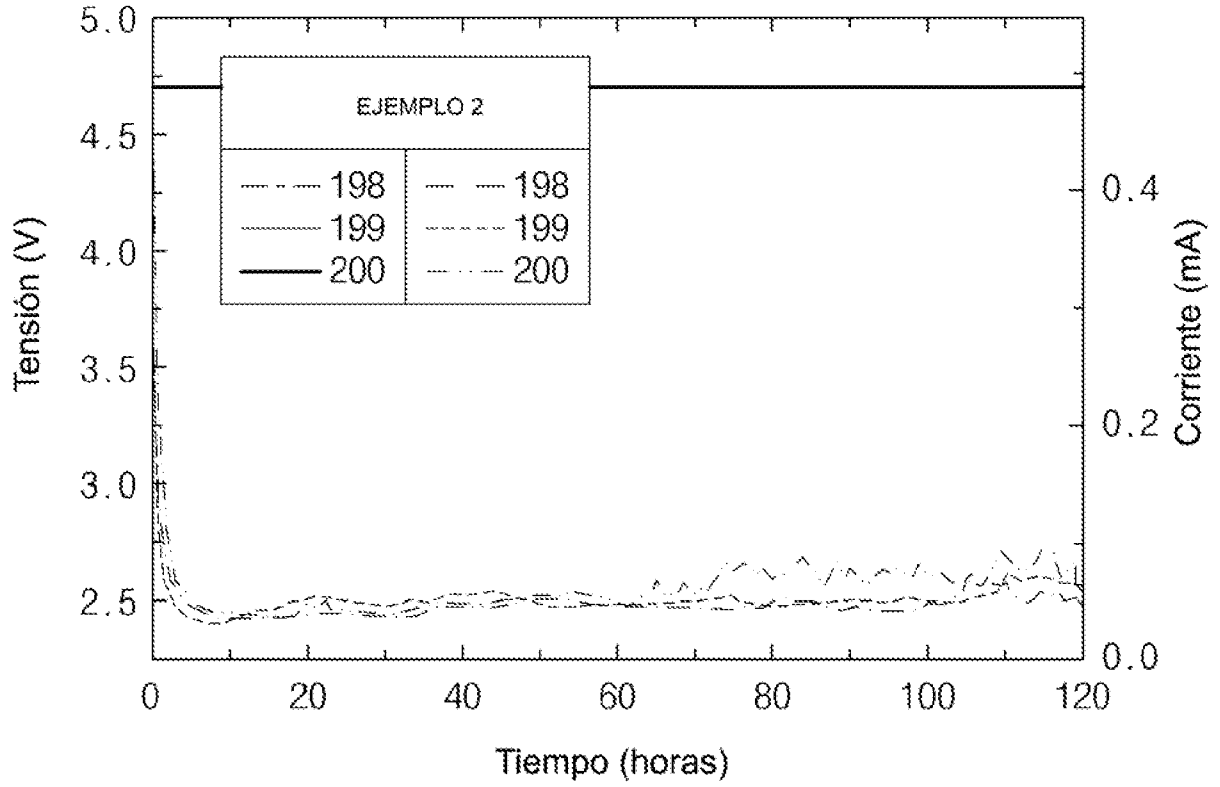


FIG. 8

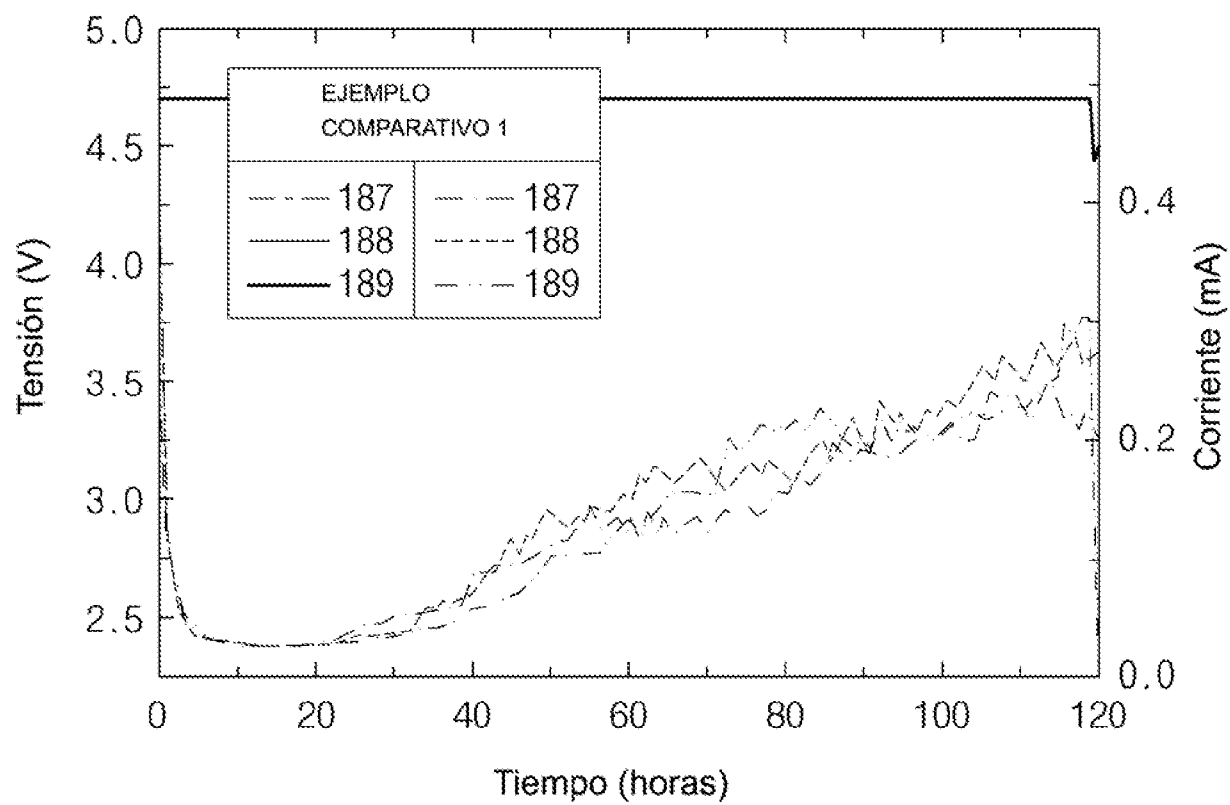


FIG. 9

