

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 988 725**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
C01G 53/04 (2006.01)
C01G 53/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2018** **PCT/KR2018/014375**
87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2019** **WO19103461**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2018** **E 18881261 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 3693340**

54 Título: **Precursor de material activo de electrodo positivo, método de preparación del mismo, material activo de electrodo positivo preparado usando el mismo, electrodo positivo y batería secundaria**

30 Prioridad:

21.11.2017 KR 20170155469

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 2 988 725 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

Precursor de material activo de electrodo positivo, método de preparación del mismo, material activo de electrodo positivo preparado usando el mismo, electrodo positivo y batería secundaria

Campo técnico

La presente invención se refiere a un precursor de material activo de electrodo positivo y a un método para preparar el mismo, y más específicamente, a un precursor de material activo de electrodo positivo para preparar un material activo de electrodo positivo rico en Ni excelente en cuanto a propiedades electroquímicas y estabilidad térmica.

Antecedentes de la técnica

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

Como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de litio, se usa un óxido compuesto de litio-metal de transición. Entre tales óxidos compuestos de litio-metal de transición, se ha usado principalmente un óxido de metal compuesto de litio-cobalto que tiene una alta tensión funcional y excelentes propiedades de capacidad, tal como LiCoO_2 . Sin embargo, el LiCoO_2 tiene propiedades térmicas muy deficientes debido a la desestabilización de la estructura cristalina según se somete a la deslitiación, y es costoso. Por tanto, el LiCoO_2 presenta una limitación a la hora de usarse como fuente de alimentación para un vehículo eléctrico o similar en una gran cantidad.

Como material para reemplazar al LiCoO_2 , se ha desarrollado un óxido de metal compuesto de litio-manganeso (LiMnO_2 o LiMn_2O_4 , y similares), un compuesto de fosfato de litio-hierro (LiFePO_4 , y similares), o un óxido de metal compuesto de litio-níquel (LiNiO_2 , y similares). Entre estos materiales, se ha llevado a cabo activamente investigación y desarrollo sobre un óxido de metal compuesto de litio-níquel que tiene una alta capacidad reversible de aproximadamente 200 mAh/g para implementar fácilmente una batería de alta capacidad. Sin embargo, en comparación con el LiCoO_2 , el LiNiO_2 tiene una estabilidad térmica deficiente. Además, el LiNiO_2 presenta el problema de que, cuando se produce un cortocircuito interno debido a la presión externa o similar en un estado cargado, se descompone el propio material activo de electrodo positivo, provocando la rotura y la ignición de una batería.

Por tanto, como método para mejorar la estabilidad térmica del LiNiO_2 mientras se mantiene la excelente capacidad reversible del mismo, se ha desarrollado un óxido de metal compuesto de litio basado en níquel-cobalto-manganeso en el que una parte del Ni se sustituye por Mn y Co (a continuación en el presente documento, denominado simplemente "óxido de litio basado en NCM"). Sin embargo, los óxidos de litio basados en NCM convencionales desarrollados hasta la fecha no tienen una capacidad suficiente, de modo que ha habido una limitación en la aplicación de los mismos.

Con el fin de resolver tales limitaciones, recientemente se han realizado estudios para aumentar el contenido de Ni en un óxido de litio basado en NCM. Sin embargo, un material activo de electrodo positivo rico en Ni que tiene un alto contenido de níquel presenta el problema de que se deterioran la estabilidad estructural y la estabilidad química del material activo. Además, a medida que aumenta el contenido de níquel en el material activo, aumenta la cantidad residual de subproductos de litio presentes sobre la superficie del material activo de electrodo positivo en forma de LiOH y Li_2CO_3 , de modo que se genera gas y se produce hinchamiento, lo que provoca otro problema de deterioro de la vida útil y la estabilidad de una batería.

Con el fin de resolver tales problemas, se proporciona un material activo de electrodo positivo que tiene un gradiente de concentración en el que disminuye gradualmente el contenido de Ni en el material activo de electrodo positivo. El material activo de electrodo positivo que tiene un gradiente de concentración tal como se describió anteriormente se prepara mezclando una primera disolución de metales que tiene un alto contenido de níquel y una segunda disolución de metales que tiene un bajo contenido de níquel mientras se ajusta la razón de mezclado de las mismas para preparar un precursor en el que el contenido de níquel es alto en la porción central pero disminuye gradualmente hacia la superficie y mezclando el precursor con una materia prima de litio tal como hidróxido de litio o carbonato de litio, seguido de cocción. Sin embargo, en el material activo de electrodo positivo que tiene un gradiente de concentración tal como se describió anteriormente, dado que disminuye gradualmente el contenido de níquel, existe una limitación a la hora de aumentar el contenido de níquel en todo el material activo de electrodo positivo, presentando de ese modo una limitación a la hora de aumentar la capacidad. Además, con el fin de mantener el gradiente de concentración, la cocción debe realizarse a baja temperatura, de modo que se reduce la estabilidad térmica. Además, dado que la preparación debe realizarse mezclando dos clases de disoluciones de metales, es difícil controlar el pH en un reactor, de modo que el control de calidad de un precursor también es difícil y el procedimiento es complejo.

Por tanto, ha habido una demanda de desarrollar un material activo de electrodo positivo rico en Ni que sea conforme con la alta capacidad y excelente en cuanto a estabilidad térmica.

El documento WO 2016/204563 describe un material activo de cátodo para una batería secundaria, comprendiendo el material activo de cátodo: un núcleo; una cubierta posicionada para abarcar el núcleo; y una capa de amortiguación posicionada entre el núcleo y la cubierta, y que comprende poros y una estructura reticular tridimensional que conecta el núcleo y la cubierta, en el que cada uno del núcleo, la cubierta y las estructuras reticulares tridimensionales de la capa de amortiguación comprende independientemente óxido de metal compuesto basado en litio-níquel-manganeso-cobalto, y al menos un elemento metálico cualquiera de níquel, manganeso y cobalto muestra un gradiente de concentración, que cambia gradualmente en una región de uno cualquiera del núcleo, la cubierta y todo el material activo de cátodo.

<Documentos de la técnica anterior>

Publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2016-0063982 (fecha de publicación: 7 de junio de 2016)

Publicación internacional WO 2016/204563 A1 (fecha de publicación: 22 de diciembre de 2016)

Divulgación de la invención

Problema técnico

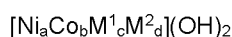
Con el fin de resolver los problemas anteriores, un aspecto de la presente invención proporciona un precursor de material activo de electrodo positivo capaz de formar un material activo de electrodo positivo rico en Ni que tiene excelente estabilidad térmica, y un método de preparación del mismo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo preparado usando el precursor de material activo de electrodo positivo, un electrodo positivo para una batería secundaria que incluye el material activo de electrodo positivo, y una batería secundaria que incluye el electrodo positivo.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un precursor de material activo de electrodo positivo que incluye una partícula de hidróxido de metal de transición representada por la fórmula 1 a continuación, y partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso unidas a la superficie de la partícula de hidróxido de metal de transición.

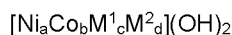
[Fórmula 1]



En la fórmula 1, $0,8 \leq a < 1$, $0 < b < 0,2$, $0 \leq c \leq 0,1$, y $0 \leq d \leq 0,1$, M^1 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn y Al, y M^2 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, y Mo.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar un precursor de material activo de electrodo positivo, incluyendo el método formar una partícula de hidróxido de metal de transición representada por la [Fórmula 1] a continuación mediante la adición de un agente de formación de complejo que contiene amonio y un compuesto básico a una disolución de metales que contiene una materia prima de níquel y una materia prima de cobalto para provocar una reacción de coprecipitación, y añadir partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso en una disolución de reacción en la que se forma la partícula de hidróxido de metal de transición para unir las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso a la superficie de la partícula de hidróxido de metal de transición.

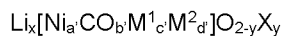
[Fórmula 1]



En la fórmula 1, $0,8 \leq a < 1$, $0 < b < 0,2$, $0 \leq c \leq 0,1$, y $0 \leq d \leq 0,1$, M^1 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn y Al, y M^2 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, y Mo.

Según aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo que incluye una porción de núcleo compuesta por una partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio representada por la fórmula 2 a continuación, y una porción de cubierta formada sobre la porción de núcleo, en el que las fracciones molares de los elementos Ni y Co en la porción de núcleo son constantes, y las fracciones molares de Co y Mn en la porción de cubierta son mayores que las fracciones molares de Co y Mn en la porción de núcleo.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, $0,8 \leq a' < 1$, $0 < b' < 0,2$, $0 < c' \leq 0,1$, $0 \leq d' \leq 0,1$, $1,0 \leq x \leq 1,5$, e $y=0$, M^1 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn y Al, M^2 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, y Mo, y X es P o F.

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

Efectos ventajosos

Un precursor de material activo de electrodo positivo según la presente invención está en una forma en la que se unen partículas de óxido de manganeso y partículas de óxido de cobalto a la superficie de una partícula de hidróxido de metal de transición que tiene una concentración de metal de transición constante. Cuando se prepara un material activo de electrodo positivo mezclando y luego cociendo el precursor de material activo de electrodo positivo y una materia prima de litio, se prepara un material activo de electrodo positivo que tiene el contenido de manganeso y cobalto en una porción de superficie mayor que el contenido de manganeso y cobalto en el interior del material activo y que tiene el contenido de níquel en la porción de superficie menor que el contenido de níquel en el interior del material activo, de modo que la estabilidad térmica y las propiedades electroquímicas son excelentes.

Además, el precursor de material activo de electrodo positivo según la presente invención puede mantener un mayor contenido de níquel que un precursor de material activo de electrodo positivo que tiene un gradiente de concentración, teniendo de ese modo excelentes propiedades de capacidad, y puede cocerse a temperaturas relativamente altas, teniendo de ese modo una excelente estabilidad térmica.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que muestra la composición de un material activo de electrodo positivo preparado en el ejemplo 1.

La figura 2 es un gráfico que muestra el flujo de calor según la temperatura del material activo de electrodo positivo de cada uno de los ejemplos 1-2 y los ejemplos comparativos 1-4 medidos en el ejemplo experimental 1.

La figura 3 es un gráfico que muestra las propiedades de carga/descarga iniciales de una batería secundaria fabricada mediante el uso del material activo de electrodo positivo de cada uno de los ejemplos 1-2 y los ejemplos comparativos 1-4.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención.

Los presentes inventores han llevado a cabo repetidamente estudios con el fin de preparar un material activo de electrodo positivo basado en níquel altamente concentrado que tenga una excelente estabilidad térmica. Como resultado, los presentes inventores han hallado que, mediante la adición adicional de partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso cuando se prepara un precursor, se prepara un precursor que tiene las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso unidas a la superficie del mismo, y mediante el uso del precursor cuando se prepara un material activo de electrodo positivo, es posible mejorar la estabilidad térmica de un material activo de electrodo positivo rico en Ni, y los inventores han completado la presente invención.

Método de preparación de precursor de material activo de electrodo positivo

En primer lugar, se describirá un método para preparar un precursor de material activo de electrodo positivo según la presente invención.

El método para preparar un precursor de material activo de electrodo positivo según la presente invención incluye (1) formar una partícula de hidróxido de metal de transición representada por la [Fórmula 1] a continuación, y (2) añadir partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso para unir las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso a la superficie de la partícula de hidróxido de metal de transición. A continuación en el presente documento, se describirá con detalle cada etapa.

(1) Preparación de partícula de hidróxido de metal de transición

En primer lugar, se añaden un agente de formación de complejo que contiene amonio y un compuesto básico a una disolución de metales que contiene una materia prima que contiene níquel y una materia prima que contiene cobalto para provocar una reacción de coprecipitación.

5 La materia prima que contiene níquel puede ser, por ejemplo, un acetato, un nitrato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un hidróxido, un óxido, o un oxihidróxido, y similares, conteniendo todos ellos níquel, específicamente $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, una sal de níquel de ácido graso, un haluro de níquel, o una combinación de los mismos, pero no se limita a los mismos.

10 La materia prima que contiene cobalto puede ser, por ejemplo, un acetato, un nitrato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un hidróxido, un óxido, o un oxihidróxido, y similares, conteniendo todos ellos cobalto, específicamente $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, o una combinación de los mismos, pero no se limita a los mismos.

15 Mientras tanto, si es necesario, la disolución de metales puede incluir además una materia prima que contiene M^1 y/o una materia prima que contiene M^2 .

En la materia prima que contiene M^1 , M^1 puede ser uno o más de aluminio y manganeso, y la materia prima que contiene M^1 puede ser un acetato, un nitrato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un hidróxido, un óxido, o un oxihidróxido, y similares, conteniendo todos ellos un elemento M^1 . Específicamente, la materia prima que contiene M^1 puede ser un óxido de manganeso tal como Mn_2O_3 , MnO_2 , y Mn_3O_4 ; una sal de manganeso tal como MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , un acetato de manganeso, un dicarboxilato de manganeso, un citrato de manganeso, y un ácido graso de manganeso; un oxihidróxido de manganeso, un cloruro de manganeso; Al_2O_3 , AlSO_4 , AlCl_3 , isopropóxido de Al, AlNO_3 , o una combinación de los mismos, pero no se limita a los mismos.

25 En la materia prima que contiene M^2 , un elemento M^2 puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, y Mo, y la materia prima que contiene M^2 puede ser un acetato, un nitrato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un hidróxido, un óxido, o un oxihidróxido, y similares, conteniendo todos ellos el elemento M^2 .

30 La disolución de metales puede prepararse mediante la adición de una materia prima que contiene níquel, una materia prima que contiene cobalto, y selectivamente una materia prima que contiene M^1 y/o una materia prima que contiene M^2 a un disolvente, específicamente agua, o un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico (por ejemplo, alcohol, etc.) que puede mezclarse uniformemente con agua. Alternativamente, la disolución de metales puede prepararse mezclando una disolución acuosa de una materia prima que contiene níquel, una disolución acuosa de una materia prima que contiene cobalto, una disolución acuosa de una materia prima que contiene M^1 , y una disolución acuosa de una materia prima que contiene M^2 . En este momento, la materia prima que contiene níquel, la materia prima que contiene cobalto, la materia prima que contiene M^1 , y la materia prima que contiene M^2 pueden mezclarse con una razón estequiométrica que puede satisfacer la razón molar de cada elemento, tal como, níquel, cobalto, M^1 , y M^2 , en una partícula de hidróxido de metal de transición formada mediante una reacción de coprecipitación. Es decir, en la presente invención, la materia prima que contiene níquel, la materia prima que contiene cobalto, la materia prima que contiene M^1 , y la materia prima que contiene M^2 se mezclan en una cantidad que puede satisfacer las fracciones molares de a, b, c y d en la [Fórmula 1], que se describirá más adelante.

45 Mientras tanto, el agente de formación de complejo que contiene amonio puede ser, por ejemplo, NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CO_3 , o una combinación de los mismos, pero no se limita a los mismos. Mientras tanto, el agente de formación de complejo que contiene amonio puede usarse en forma de una disolución acuosa. En este momento, como disolvente, puede usarse agua, o una mezcla de un disolvente orgánico (por ejemplo, alcohol, etc.) que puede mezclarse uniformemente con agua y agua.

50 El agente de formación de complejo que contiene amonio puede añadirse preferiblemente en una cantidad de 1,0 M a 2,0 M, más preferiblemente de 1,0 M a 1,3 M.

El compuesto básico puede ser un hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo tal como NaOH , KOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, un hidrato de los mismos, o una combinación de los mismos. El compuesto básico también puede usarse en forma de una disolución acuosa. En este momento, como disolvente, puede usarse agua, o una mezcla de un disolvente orgánico (por ejemplo, alcohol, etc.) que puede mezclarse uniformemente con agua y agua.

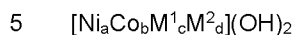
El compuesto básico se añade para controlar el pH de una disolución de reacción, y puede añadirse en una cantidad de manera que el pH de una disolución de metales es de 11 a 13.

60 Mientras tanto, la reacción de coprecipitación puede realizarse en una atmósfera inerte, tal como en una atmósfera de nitrógeno o en una atmósfera de argón, y similares, a una temperatura de 40 °C a 70 °C. Además, con el fin de aumentar la velocidad de reacción durante la reacción, puede realizarse selectivamente un procedimiento de agitación. En este momento, la velocidad de agitación puede ser de 100 rpm a 2000 rpm.

65 A través del procedimiento anterior, se forma una partícula de hidróxido de metal de transición representada por la

[Fórmula 1] a continuación, y precipita en una disolución de reacción.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M^1 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn y Al, y M^2 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, y Mo.

10 Mientras tanto, a, b, c y d representan respectivamente la razón molar de níquel, cobalto, M^1 y M^2 , y pueden satisfacer la relación de $0,8 \leq a < 1$, $0 < b < 0,2$, $0 \leq c \leq 0,1$, y $0 \leq d \leq 0,1$, preferiblemente $0,8 \leq a \leq 0,95$, $0,01 \leq b \leq 0,15$, $0,01 \leq c \leq 0,1$, y $0 \leq d \leq 0,1$.

(2) Adición de partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso

15 Cuando se forma la partícula de hidróxido de metal de transición representada por la [Fórmula 1] en la disolución de reacción a través del procedimiento descrito anteriormente, se añaden partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso a la misma.

20 En este momento, como partículas de óxido de cobalto, pueden usarse partículas de óxido de cobalto tales como Co_3O_4 , y como partículas de óxido de manganeso, pueden usarse partículas de óxido de manganeso tales como Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , y similares.

25 Mientras tanto, las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso pueden tener respectivamente un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 10-500 nm, preferiblemente de 100-300 nm. Cuando el diámetro de partícula promedio de las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso satisface el intervalo anterior, las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso pueden unirse uniformemente a la superficie de la partícula de hidróxido de metal de transición.

30 Mientras tanto, la cantidad de introducción de las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso puede ajustarse apropiadamente teniendo en cuenta el contenido de cobalto y el contenido de manganeso en un precursor que va a prepararse finalmente. Por ejemplo, las partículas de óxido de cobalto pueden añadirse en una cantidad de manera que el contenido de cobalto en un precursor que va a formarse es de 10-18000 ppm, preferiblemente de 1000-10000 ppm, más preferiblemente de 3000-6000 ppm. Las partículas de óxido de manganeso pueden añadirse en una cantidad de manera que el contenido de manganeso en un precursor que va a formarse finalmente es de 10-12000 ppm, preferiblemente de 1000-10000 ppm, más preferiblemente de 3000-6000 ppm.

40 Además, es preferible que las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso se añadan de manera que el cobalto esté contenido en un precursor que va a prepararse finalmente en un mayor contenido que el manganeso. Cuando el contenido de cobalto es mayor que el contenido de manganeso, las propiedades de tasa, las propiedades de ciclo, y las propiedades de vida útil son más excelentes. Específicamente, las partículas que contienen cobalto y las partículas que contienen manganeso pueden añadirse de manera que la razón en peso de cobalto:manganeso en un precursor que va a prepararse finalmente es de 6:4 a 8:2.

45 Mientras tanto, es preferible que las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso se añadan cuando se haya logrado el crecimiento de la partícula de hidróxido de metal de transición por encima de un nivel predeterminado. Cuando las partículas que contienen cobalto y las partículas que contienen manganeso se añaden prematuramente, se reduce el contenido de níquel en todo el precursor, de modo que pueden deteriorarse las propiedades de capacidad cuando se prepara un material activo. Específicamente, cuando el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de un precursor de material activo de electrodo positivo que va a obtenerse finalmente es del 100 %, es preferible que las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso se añadan cuando el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de la partícula de hidróxido de metal de transición formada en la disolución de reacción es del 60 % o superior, preferiblemente del 80 % al 90 %.

50 Después de añadir las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso tal como se describió anteriormente, se agita la disolución de reacción durante de 1 a 4 horas para avanzar adicionalmente la reacción de manera que las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso se unan uniformemente a la superficie de un hidróxido de metal de transición.

60 A través de la reacción, se prepara un precursor de material activo de electrodo positivo que tiene partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso unidas a la superficie de una partícula de hidróxido de metal de transición representada por la [Fórmula 1] anterior.

65 Después de eso, a partir de la disolución de reacción se separa el precursor de material activo de electrodo positivo preparado mediante un método tal como se describió anteriormente, y luego se seca para obtener un precursor de

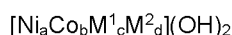
material activo de electrodo positivo. En este momento, el procedimiento de secado puede realizarse durante de 15 horas a 30 horas a de 110 °C a 400 °C.

Precursor de material activo de electrodo positivo

A continuación, se describirá un precursor de material activo de electrodo positivo según la presente invención.

El precursor de material activo de electrodo positivo según la presente invención se prepara mediante el método para preparar un precursor de material activo de electrodo positivo descrito anteriormente, e incluye una partícula de hidróxido de metal de transición representada por la fórmula 1 a continuación, y partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso unidas a la superficie de la partícula de hidróxido de metal de transición.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M^1 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn y Al, y M^2 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, y Mo.

Mientras tanto, a representa la fracción molar de níquel en una partícula de hidróxido de metal de transición, y puede satisfacer la relación de $0,8 \leq a < 1$, preferiblemente de $0,8 \leq a \leq 0,95$.

b representa la fracción molar de cobalto en una partícula de hidróxido de metal de transición, y puede satisfacer la relación de $0 < b \leq 0,2$, preferiblemente de $0,01 \leq b \leq 0,15$.

c representa la fracción molar de un elemento M^1 en una partícula de hidróxido de metal de transición, y puede satisfacer la relación de $0 \leq c \leq 0,1$, preferiblemente de $0,01 \leq c \leq 0,1$.

d representa la fracción molar de un elemento M^2 en una partícula de hidróxido de metal de transición, y puede satisfacer la relación de $0 \leq d \leq 0,1$, preferiblemente de $0 \leq d \leq 0,05$.

Cuando la partícula de hidróxido de metal de transición satisface el intervalo anterior, pueden mostrarse excelentes propiedades de capacidad.

Mientras tanto, la partícula de hidróxido de metal de transición no tiene ningún gradiente de concentración dado que la concentración (razón molar) de níquel y cobalto permanece constante en la partícula. Por consiguiente, el contenido de níquel que está contenido en todo el precursor es alto, de modo que las propiedades de capacidad son excelentes. Además, en comparación con un precursor que tiene un gradiente de concentración, puede realizarse la cocción a una temperatura relativamente alta, de modo que puede lograrse una alta estabilidad térmica después de preparar un material activo.

Mientras tanto, las partículas de óxido de cobalto pueden ser, por ejemplo, partículas de óxido de cobalto tales como Co_3O_4 , y las partículas de óxido de manganeso pueden ser, por ejemplo, partículas de óxido de manganeso tales como Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , y similares. Mientras tanto, el precursor de material activo de electrodo positivo puede incluir cobalto en una cantidad de 10-18000 ppm, preferiblemente de 1000-10000 ppm, más preferiblemente de 3000-6000 ppm, y puede incluir manganeso en una cantidad de 10-12000 ppm, preferiblemente de 1000-10000 ppm, más preferiblemente de 3000-6000 ppm, ambas basándose en el peso total del precursor de material activo de electrodo positivo. Cuando el contenido de níquel y cobalto en un precursor de material activo de electrodo positivo satisface el intervalo anterior, las propiedades de capacidad y la estabilidad térmica son excelentes.

Más preferiblemente, es deseable que el precursor de material activo de electrodo positivo contenga cobalto en un mayor contenido que manganeso. Específicamente, es deseable que la razón en peso de cobalto:manganeso sea de 6:4 a 8:2. Cuando la razón en peso de cobalto y manganeso satisface el intervalo anterior, las propiedades de tasa, las propiedades de ciclo, y las propiedades de vida útil son más excelentes.

Las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso unidas a la superficie del hidróxido de metal de transición reaccionan con una materia prima de litio antes del níquel en un procedimiento de cocción que se describirá más adelante, y como resultado, se aumenta el contenido de cobalto y manganeso en una porción de superficie de un material activo de electrodo positivo. A medida que se aumenta el contenido de cobalto y manganeso en la porción de superficie del material activo de electrodo positivo, se disminuye el contenido de níquel relativamente, y como resultado, se mejora la estabilidad estructural del material activo de electrodo positivo, mejorándose de ese modo las propiedades térmicas y las propiedades electroquímicas.

Material activo de electrodo positivo

A continuación, se describirá un material activo de electrodo positivo según la presente invención.

El material activo de electrodo positivo según la presente invención se prepara usando el precursor de material activo de electrodo positivo de la presente invención descrito anteriormente, y específicamente, puede prepararse mezclando y luego cociendo el precursor de material activo de electrodo positivo de la presente invención y una materia prima que contiene litio. El material activo de electrodo positivo según la presente invención puede prepararse mediante un método conocido en la técnica para preparar un material activo de electrodo positivo, excepto porque se usa el precursor de material activo de electrodo positivo según la presente invención. Sin embargo, el método no está particularmente limitado. Los contenidos detallados del precursor de material activo de electrodo positivo de la presente invención son los mismos que los descritos anteriormente y, por tanto, se omitirá una descripción detallada del mismo.

La materia prima que contiene litio puede ser un carbonato (por ejemplo, carbonato de litio y similares), un hidrato (por ejemplo, hidróxido de litio hidratado ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) y similares), un hidróxido (por ejemplo, hidróxido de litio y similares), un nitrato (tal como nitrato de litio (LiNO_3) y similares) y un cloruro (tal como cloruro de litio (LiCl) y similares), y similares, conteniendo todos ellos litio, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

Mientras tanto, el mezclado de un precursor de material activo de electrodo positivo y una materia prima que contiene litio puede realizarse mediante mezclado en estado sólido tal como molienda por chorro, y puede determinarse que la razón de mezclado del precursor de material activo de electrodo positivo y la materia prima que contiene litio está en un intervalo que satisface la fracción molar de cada componente en un material activo de electrodo positivo que va a prepararse finalmente.

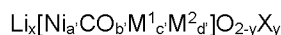
Mientras tanto, aunque no se requiere, durante el mezclado, pueden incluirse adicionalmente materias primas adicionales para dopar una porción de un metal de transición y/o el oxígeno del material activo de electrodo positivo. Por ejemplo, durante el mezclado, pueden mezclarse adicionalmente la materia prima que contiene M^1 y/o la materia prima que contiene M^2 , una materia prima que contiene X que se describirá más adelante. En este momento, la materia prima que contiene X puede ser, por ejemplo, Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, AlF_3 , NH_4F , LiF , y similares, pero no se limita a los mismos. Cuando una porción de oxígeno se sustituye por un elemento X tal como se describió anteriormente, existe un efecto de supresión de la desintercalación de oxígeno y una reacción con un electrolito durante la carga/descarga de una batería secundaria.

Mientras tanto, la cocción puede realizarse a de 700 °C a 900 °C, preferiblemente de 750 °C a 850 °C, y puede realizarse durante 5-30 horas, preferiblemente 8-15 horas, pero la temperatura y la duración de la cocción no están limitadas a los mismos.

Mientras tanto, después de la cocción, con el fin de eliminar los subproductos de litio, puede realizarse adicionalmente una etapa de aclarado con agua y secado. La etapa de aclarado con agua puede realizarse, por ejemplo, añadiendo un óxido de metal compuesto de litio a agua pura, y luego agitando la misma. En este momento, la temperatura para el aclarado con agua puede ser de 20 °C o menos, preferiblemente de 10 °C a 20 °C, y la duración para el aclarado con agua puede ser de 10 minutos a 1 hora. Cuando la temperatura y la duración para el aclarado con agua satisfacen los intervalos anteriores, pueden eliminarse eficazmente los subproductos de litio.

El material activo de electrodo positivo según la presente invención preparado tal como se describió anteriormente incluye una porción de núcleo compuesta por una partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio representada por la fórmula 2 a continuación, y una porción de cubierta formada sobre la porción de núcleo, en el que las fracciones molares de los elementos Ni y Co en la porción de núcleo son constantes, y las fracciones molares de Co y Mn en la porción de cubierta son mayores que las fracciones molares de Co y Mn en la porción de núcleo.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, M^1 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn y Al, M^2 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, y Mo, y X puede ser P o F.

a' representa la fracción molar de níquel en una partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio, y puede satisfacer la relación de $0,8 \leq a' < 1$, preferiblemente de $0,8 \leq a' \leq 0,95$.

b' representa la fracción molar de cobalto en una partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio, y puede satisfacer la relación de $0 < b' < 0,2$, preferiblemente de $0,01 \leq b' \leq 0,15$.

c' representa la fracción molar de un elemento M^1 en una partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio, y puede satisfacer la relación de $0 < c' \leq 0,1$, preferiblemente de $0,01 \leq c' \leq 0,1$.

d' representa la fracción molar de un elemento M^2 en una partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio, y puede satisfacer la relación de $0 \leq d' \leq 0,1$, preferiblemente de $0 \leq d' \leq 0,05$.

x representa la fracción molar de litio en una partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio, y puede ser la relación de $1,0 \leq x \leq 1,5$, preferiblemente de $1,0 \leq x \leq 1,2$, más preferiblemente de $1,0 \leq x \leq 1,1$.

y representa la fracción molar de un elemento X en una partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio, y es cero.

El material activo de electrodo positivo según la presente invención se prepara mezclando un precursor que tiene partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso unidas a la superficie del mismo con una materia prima que contiene litio, seguido de cocción. Por tanto, durante la cocción, las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso unidas a la superficie reaccionan con litio en primer lugar para formar una porción de cubierta que tiene un contenido de cobalto y manganeso mayor que el de una porción de núcleo y, por tanto, se reduce el contenido de níquel en la porción de cubierta, mejorándose de ese modo la estabilidad a alta temperatura.

Además, en el material activo de electrodo positivo según la presente invención, la fracción molar de níquel en la porción de núcleo es del 80 % en mol o superior y es alta, y las fracciones molares de los elementos Ni y Co en la porción de núcleo son constantes, mostrándose de ese modo altas propiedades de capacidad.

Electrodo positivo y batería secundaria

El material activo de electrodo positivo para una batería secundaria según la presente invención puede usarse útilmente en la fabricación de un electrodo positivo para una batería secundaria.

Específicamente, un electrodo positivo para una batería secundaria según la presente invención 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. En este momento, la capa de material activo de electrodo positivo incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención.

El electrodo positivo puede fabricarse según un método de fabricación típico de un electrodo positivo, excepto porque se usa el material activo de electrodo positivo según la presente invención. Por ejemplo, el electrodo positivo puede fabricarse fabricando una mezcla de electrodo positivo mediante disolución o dispersión de los componentes que constituyen una capa de material activo de electrodo positivo, que son un material activo de electrodo positivo, un agente conductor y/o un aglutinante, en un disolvente, aplicando la mezcla sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado y luego prensado con rodillo. Alternativamente, el electrodo positivo puede fabricarse colando la mezcla de electrodo positivo sobre un soporte independiente, y luego laminando una película desprendida del soporte sobre el colector de corriente de electrodo positivo.

En este momento, el colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en una batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y 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 de un material activo de electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma, y un cuerpo no tejido.

Sobre al menos una superficie del colector de corriente, se dispone una capa de material activo de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención, y cuando es necesario, que incluye además al menos uno de un material conductor o un aglutinante opcionalmente.

El material activo de electrodo positivo incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención, es decir, un óxido de metal compuesto de litio representado por la fórmula 1 anterior y una capa rica en cobalto formada sobre el óxido de metal compuesto de litio. Los contenidos detallados del material activo de electrodo positivo según la presente invención son los mismos que los descritos anteriormente y, por tanto, se omitirá una descripción detallada del mismo.

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80-99 % en peso, más específicamente del 85-98 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando el material activo de electrodo positivo se incluye en el intervalo de contenido anterior, pueden mostrarse excelentes propiedades de capacidad.

El material conductor se usa para conferir conductividad a un electrodo, y puede usarse cualquier agente conductor sin particular limitación siempre que tenga conductividad electrónica sin provocar ningún cambio químico en una batería que va a constituirse. Los ejemplos específicos del mismo pueden incluir grafito tal como grafito natural o

grafito artificial; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, y fibra de carbono; polvo metálico o fibra metálica tal como cobre, níquel, aluminio, y plata; una fibra corta monocristalina conductora tal como una fibra corta monocristalina de óxido de zinc y una fibra corta monocristalina de titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o un polímero conductor tal como un derivado de polifenileno, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El material conductor 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.

Además, el aglutinante sirve para mejorar la unión entre partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente. Los ejemplos específicos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un 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, caucho de estireno-butadieno (SBR), 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.

Mientras tanto, el disolvente usado en la preparación de la mezcla de electrodo positivo puede ser un disolvente habitualmente usado en la técnica. Por ejemplo, pueden usarse dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, agua, y similares solos, o puede usarse una mezcla de los mismos. La cantidad del disolvente que va a usarse puede ajustarse apropiadamente teniendo en cuenta el grosor de aplicación, el rendimiento de preparación, la viscosidad, etc., de una suspensión.

A continuación, se describirá una batería secundaria según la presente invención.

La batería secundaria según la presente invención incluye 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 este momento, el electrodo positivo es el electrodo positivo según la presente invención descrito anteriormente.

Mientras tanto, la batería secundaria puede incluir además una carcasa de batería para alojar un conjunto de electrodos compuesto por el electrodo positivo, el electrodo negativo, y el separador, y un elemento de sellado para sellar la carcasa de batería, opcionalmente.

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

El electrodo negativo puede fabricarse según un método de fabricación típico de un electrodo negativo conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo negativo puede fabricarse preparando una mezcla de electrodo negativo mediante disolución o dispersión de los componentes que constituyen una capa de material activo de electrodo negativo, es decir, un material activo de electrodo negativo, un agente conductor y/o un aglutinante, en un disolvente, aplicando la mezcla sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, seguido de secado y luego prensado con rodillo, o el electrodo negativo puede fabricarse colando la mezcla de electrodo negativo sobre un soporte independiente y luego laminando, sobre el colector de electrodo negativo, una película desprendida del soporte.

El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en una batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, y similares. Además, el colector de electrodo negativo normalmente puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm , y como en el caso del colector de corriente de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre una superficie del colector de corriente de electrodo negativo para mejorar la adhesión de un material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma, un cuerpo no tejido, y similares.

Como material activo de electrodo negativo, puede usarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible. Los ejemplos específicos del mismo pueden incluir un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizado, y carbono amorfo; un compuesto metálico que puede formar una aleación con litio tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, 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_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , un óxido de vanadio, y un 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, como material activo de electrodo negativo puede usarse una película delgada de litio metálico. Además, como material de carbono puede usarse tanto carbono de baja cristalinidad como carbono de alta cristalinidad. Los ejemplos típicos del carbono de baja cristalinidad pueden incluir carbono blando y carbono duro, y los ejemplos típicos del carbono de alta cristalinidad pueden incluir grafito artificial o grafito natural irregular, plano, escamoso, esférico, o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono basado en brea de mesofase, micropérlas 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 anteriormente en la descripción del electrodo positivo.

Mientras tanto, en la batería secundaria, el separador es para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y para proporcionar una ruta de movimiento para los iones de litio. Puede usarse cualquier separador sin particular limitación siempre que se use normalmente como separador en una batería secundaria. Particularmente, es preferible un separador que tiene alta capacidad de retención de humedad para un electrolito así como baja resistencia al movimiento de iones de electrolito. Específicamente, como separador, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero basado en 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, como separador puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado de fibra de vidrio que tiene un alto punto de fusión, o fibra de poli(tereftalato de etileno), y similares. Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse en una estructura de una sola capa o de múltiples capas, selectivamente.

Mientras tanto, el electrolito puede ser un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito inorgánico sólido, un electrolito inorgánico de tipo masa fundida, y similares, que puede usarse en la fabricación de una batería secundaria, pero no se limita a los mismos.

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

Como disolvente orgánico puede usarse cualquier disolvente orgánico sin particular limitación siempre que pueda servir 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 basado en éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona, y ϵ -caprolactona; un disolvente basado en éter tal como dibutil éter o tetrahidrofurano; un disolvente basado en cetona tal como ciclohexanona; un disolvente basado en hidrocarburo aromático tal como benceno y fluorobenceno; un disolvente basado en 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 basado en alcohol tal como alcohol etílico y alcohol isopropílico; nitrilos tales como R-CN (donde R es un grupo hidrocarbonado C2 a C20 lineal, ramificado o cíclico y puede incluir un enlace éter o un anillo aromático con dobles enlaces); amidas tales como dimetilformamida; dioxolanos tales como 1,3-dioxolano; o sulfolanos. Entre estos disolventes, es preferible un disolvente basado en carbonato, y es más preferible una mezcla de un carbonato cíclico (por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno) que tiene alta conductividad iónica y alta constante dieléctrica, que puede aumentar el rendimiento de carga/descarga de la batería, y un compuesto basado en carbonato lineal de baja viscosidad (por ejemplo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dimetilo, o carbonato de dietilo). En este caso, cuando el carbonato cíclico y el carbonato de cadena se mezclan en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, el rendimiento del electrolito puede ser excelente.

Como sal de litio puede usarse cualquier compuesto sin particular limitación siempre que puede proporcionar los iones de litio usados en una 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. Cuando la concentración de la sal de litio está en el intervalo anterior, el electrolito tiene una conductividad y una viscosidad apropiadas, de modo que puede mostrarse un excelente rendimiento del electrolito y los iones de litio pueden moverse eficazmente.

En el electrolito, con el fin de mejorar las propiedades de vida útil de una batería, suprimir la reducción de la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería, además de los componentes de electrolito anteriores, pueden añadirse adicionalmente uno o más aditivos, por ejemplo, un compuesto basado en carbonato de haloalquileno tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, trietilfosfito, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glucina, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, un colorante de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, o tricloruro de aluminio. En este momento, el aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de un electrolito.

Tal como se describió anteriormente, una batería secundaria que incluye el material activo de electrodo positivo según la presente invención tiene propiedades de capacidad y propiedades de estabilidad a alta temperatura excelentes y, por tanto, puede aplicarse útilmente a dispositivos portátiles tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil y una cámara digital, y a coches eléctricos tales como un vehículo híbrido eléctrico (HEV).

Además, la batería secundaria según la presente invención puede usarse como celda unitaria de un módulo de batería, y el módulo de batería puede aplicarse a un bloque de baterías. 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 tal como una herramienta eléctrica; coches eléctricos incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo híbrido eléctrico (HEV) y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (PHEV); o un sistema de almacenamiento de energía.

Modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle ejemplos de la presente invención de modo que los expertos en la técnica puedan llevar a cabo fácilmente la presente invención.

Ejemplo 1

(Preparación de precursor de material activo de electrodo positivo)

En un reactor de 5 l de tipo discontinuo ajustado a 60 °C, se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso en agua en cantidades de manera que la razón molar de níquel:cobalto:manganeso fuera de 85:11:4 para preparar una disolución de metales que tenía una concentración de 2 M. Además, se prepararon una disolución de NaOH 4 M y una disolución acuosa de NH_4OH que tenía una concentración del 7 %.

Después de eso, se conectaron respectivamente la disolución de metales, la disolución de NaOH y la disolución acuosa de NH_4OH preparadas a un reactor de coprecipitación (capacidad de 5 l), y se añadieron 3 litros de agua desionizada al reactor de coprecipitación. Después de eso, se purgó con gas de nitrógeno el reactor a una velocidad de 2 litros/minuto para eliminar el oxígeno disuelto en el agua, y se estableció una atmósfera no oxidante en el interior del reactor. Después de eso, se añadieron al mismo 100 ml de NaOH 4 M y se agitó a una velocidad de agitación de 1200 rpm a una temperatura de 60 °C para mantener un pH de 11,0.

Después de eso, se añadieron una disolución de metales, una disolución acuosa de NaOH y una disolución acuosa de NH_4OH a velocidades de 0,38 l/h, 0,39 l/h y 0,05 l/h, respectivamente, para someterse a una reacción de coprecipitación durante 7 horas para precipitar partículas de hidróxido de metal compuesto basado en níquel-manganeso-cobalto (diámetro de partícula promedio $D_{50} = 10 \mu\text{m}$).

Después de eso, se añadieron 3000 ppm de partículas de Co_3O_4 (diámetro de partícula promedio $D_{50} = 200 \text{ nm}$) y 3000 ppm de partículas de Mn_3O_4 (diámetro de partícula promedio $D_{50} = 200 \text{ nm}$) a la disolución de reacción de coprecipitación, y se dejó continuar la reacción durante 2 horas adicionales para preparar un precursor de material activo de electrodo positivo $\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,11}\text{Mn}_{0,04}(\text{OH})_2$ (diámetro de partícula promedio $D_{50} = 12 \mu\text{m}$) que tenía partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso unidas al mismo.

(Preparación de material activo de electrodo positivo)

Se mezcló en seco el precursor preparado anteriormente con hidróxido de litio, seguido de cocción a 780 °C durante 13 horas para preparar un material activo de electrodo positivo.

Ejemplo 2

Se prepararon un precursor de material activo de electrodo positivo y un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 1000 ppm de partículas de Co_3O_4 (diámetro de partícula promedio $D_{50} = 200 \text{ nm}$) y 1000 ppm de partículas de Mn_3O_4 (diámetro de partícula promedio $D_{50} = 200 \text{ nm}$) a la disolución de reacción de coprecipitación.

Ejemplo comparativo 1

Se prepararon un precursor de material activo de electrodo positivo y un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadieron partículas de Co_3O_4 ni partículas de Mn_3O_4 .

Ejemplo comparativo 2

Se prepararon un precursor de material activo de electrodo positivo y un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque sólo se añadieron 3000 ppm de partículas de Co_3O_4 (diámetro de partícula promedio $D_{50} = 200 \text{ nm}$) a la disolución de reacción de coprecipitación.

Ejemplo comparativo 3

- 5 Se prepararon un precursor de material activo de electrodo positivo y un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque sólo se añadieron 3000 ppm de partículas de Mn_3O_4 (diámetro de partícula promedio $D_{50} = 200 \text{ nm}$) a la disolución de reacción de coprecipitación.

Ejemplo comparativo 4

- 10 Se prepararon un precursor de material activo de electrodo positivo y un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron partículas de MnSO_4 y partículas de CoSO_4 en lugar de partículas de Mn_3O_4 y partículas de Co_3O_4 .

Ejemplo experimental 1

- 15 Se midió la composición del material activo de electrodo positivo preparado en el ejemplo 1 mediante un microanalizador de sonda electrónica (EPMA) usando un haz iónico focalizado (fabricante: JEOL Co., modelo: JXA 8900R).
- 20 Los resultados de medición se muestran en la figura 1. Tal como se muestra en la figura 1, puede confirmarse que el material activo de electrodo positivo preparado tiene una composición promedio de $\text{LiNi}_{0,83}\text{Co}_{0,11}\text{Mn}_{0,06}\text{O}_2$, las fracciones molares de níquel, cobalto y manganeso en la porción de núcleo son constantes, y las fracciones molares de cobalto y manganeso en la porción de cubierta son mayores que las fracciones molares de cobalto y manganeso en la porción de núcleo.

Ejemplo experimental 2 - Evaluación del flujo de calor

- Se midió el flujo de calor según la temperatura del material activo de electrodo positivo de cada uno de los ejemplos 1-2 y los ejemplos comparativos 1-4 usando un calorímetro diferencial de barrido (SETARAM Instrumentation, Sensys evo DSC). Específicamente, se añadieron 16 mg de material activo de electrodo positivo a una pluma resistente a la presión para la medición por DSC, y luego se inyectaron en la misma 20 μl de un electrolito (EVPS). El intervalo de temperatura para el análisis por DSC fue de 25 °C a 400 °C y la velocidad de aumento de temperatura fue de 10 °C/min. Los resultados de medición se muestran en la figura 2.
- 35 Tal como se muestra en la figura 2, los materiales activos de los ejemplos 1 y 2 tienen una mayor temperatura de inicio a la que comienza la generación de calor y una mayor temperatura a la que se forma un pico exotérmico que los materiales activos de los ejemplos comparativos 1-4, teniendo de ese modo una excelente estabilidad a alta temperatura.

Ejemplo experimental 3 - Evaluación del rendimiento de la batería

- Se mezclaron el material activo de electrodo positivo preparado en cada uno de los ejemplos 1-2 y los ejemplos comparativos 1-4, un agente conductor de negro de carbono y un aglutinante de PVdF en un disolvente de N-metilpirrolidona en una razón en peso de 96,5:1,5:2,0 para preparar un material de mezcla de electrodo positivo (viscosidad: 5000 mPa·s), y se aplicó el material de mezcla sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio, se secó a 130 °C, y se prensó con rodillo para fabricar un electrodo positivo.

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

- Se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo que se prepararon tal como se describió anteriormente para preparar un conjunto de electrodos, y luego se colocó el conjunto de electrodos en el interior de una carcasa. Después de eso, se inyectó un electrolito en la carcasa para fabricar una batería secundaria de litio. En este momento, el electrolito se preparó disolviendo hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) con una concentración de 1,0 M en un disolvente orgánico compuesto por carbonato de etileno/carbonato de dimetilo/carbonato de etilmetilo (razón de mezclado en volumen de EC/DMC/EMC=3/4/3).

- 60 Se cargó/descargó la batería secundaria de litio fabricada tal como se describió anteriormente en el intervalo de tensión de 2,5 V-4,25 V en las condiciones descritas en la [Tabla 1] a continuación para medir la capacidad de descarga (mAh/g). Los resultados se muestran en la [Tabla 1] y la figura 3 a continuación. La figura 3 es un gráfico de capacidad frente a tensión cuando se realiza la carga/descarga en las condiciones de 0,5 C/0,2 C.

- 65 [Tabla 1]

Condiciones de carga/descarga	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
0,5 C/0,2 C	213,5	210,3	208,2	209,5	208,1	208,4
0,5 C/0,5 C	206,8	203,3	199,1	201,1	200,2	199,6
0,5 C/1,0 C	199,3	196,4	192,3	194,4	194,5	192,8
0,5 C/1,5 C	193,1	189,6	183,2	186,2	185,4	186,4
0,5 C/2,0 C	189,5	184,3	175,7	180,2	177,4	179,3

Puede confirmarse a través de la [Tabla 1] y la figura 3 que la capacidad de descarga inicial de la batería secundaria fabricada usando el material activo de electrodo positivo de los ejemplos 1 y 2 es más excelente que la de la batería secundaria fabricada usando el material activo de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1-4.

REIVINDICACIONES

1. Precursor de material activo de electrodo positivo, que comprende:
 - 5 una partícula de hidróxido de metal de transición representada por la fórmula 1 a continuación; y
 - partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso unidas a una superficie de la partícula de hidróxido de metal de transición:
 - 10 [Fórmula 1]
 - $$[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d](\text{OH})_2$$
 - 15 en la fórmula 1, $0,8 \leq a < 1$, $0 < b < 0,2$, $0 \leq c \leq 0,1$, y $0 \leq d \leq 0,1$, M^1 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn y Al, y M^2 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, y Mo.
2. Precursor de material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el precursor de material activo de electrodo positivo contiene cobalto en una cantidad de 10-18000 ppm basándose en el peso total del precursor de material activo de electrodo positivo.
3. Precursor de material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el precursor de material activo de electrodo positivo contiene manganeso en una cantidad de 10-12000 ppm basándose en el peso total del precursor de material activo de electrodo positivo.
4. Precursor de material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que una razón en peso de cobalto:manganeso en el precursor de material activo de electrodo positivo es de 6:4 a 8:2.
5. Precursor de material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que una razón molar de los elementos níquel y cobalto en la partícula de hidróxido de metal de transición son constantes.
6. Método para preparar un precursor de material activo de electrodo positivo, comprendiendo el método:
 - 35 formar una partícula de hidróxido de metal de transición representada por la fórmula 1 a continuación mediante la adición de un agente de formación de complejo que contiene amonio y un compuesto básico a una disolución de metales que contiene una materia prima de níquel y una materia prima de cobalto para provocar una reacción de coprecipitación; y
 - 40 añadir partículas de óxido de cobalto y partículas de óxido de manganeso en una disolución de reacción, en la que se forma la partícula de hidróxido de metal de transición, para unir las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso a la superficie de la partícula de hidróxido de metal de transición:
 - 45 [Fórmula 1]
 - $$[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d](\text{OH})_2$$
 - 50 en la fórmula 1, $0,8 \leq a < 1$, $0 < b < 0,2$, $0 \leq c \leq 0,1$, y $0 \leq d \leq 0,1$, M^1 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn y Al, y M^2 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, y Mo.
7. Método según la reivindicación 6, en el que la disolución de metales comprende además al menos una entre una materia prima que contiene M^1 y una materia prima que contiene M^2 .
8. Método según la reivindicación 6, en el que, cuando el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de un precursor de material activo de electrodo positivo que va a obtenerse finalmente es del 100 %, las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso se añaden cuando un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de la partícula de hidróxido de metal de transición formada en la disolución de reacción es del 60 % o superior.
9. Método según la reivindicación 6, en el que las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso tienen, cada una, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 10-500 nm.
10. Método según la reivindicación 6, en el que las partículas de óxido de cobalto y las partículas de óxido de manganeso se añaden de manera que una razón molar de cobalto:manganeso en el precursor de material activo de electrodo positivo es de 6:4 a 8:2.

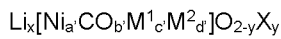
11. Material activo de electrodo positivo, que comprende:

una porción de núcleo compuesta por una partícula de óxido de metal de transición compuesto de litio representada por la fórmula 2 a continuación; y

una porción de cubierta formada sobre la porción de núcleo,

en el que las fracciones molares de los elementos níquel, manganeso y cobalto en la porción de núcleo son constantes, y las fracciones molares de cobalto y manganeso en la porción de cubierta son mayores que las fracciones molares de cobalto y manganeso en la porción de núcleo:

[Fórmula 2]



en la fórmula 2, $0,8 \leq a' < 1$, $0 < b' < 0,2$, $0 < c' \leq 0,1$, $0 \leq d' \leq 0,1$, $1,0 \leq x \leq 1,5$, e $y=0$, M^1 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn y Al, M^2 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, y Mo, y X es P o F.

12. Electrodo positivo para una batería secundaria que comprende el material activo de electrodo positivo según la reivindicación 11.

13. Batería secundaria que comprende el electrodo positivo para una batería secundaria según la reivindicación 12.

FIG. 1

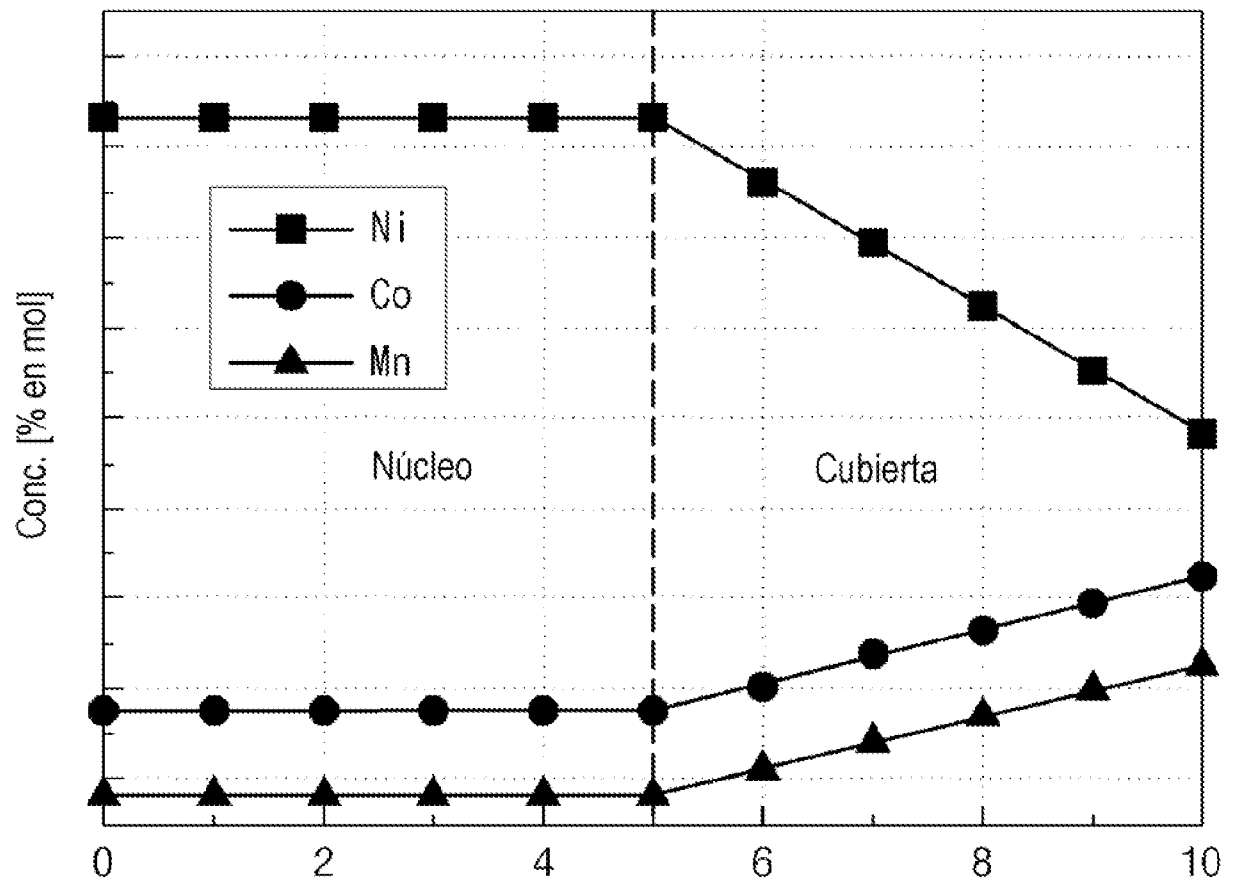


FIG. 2

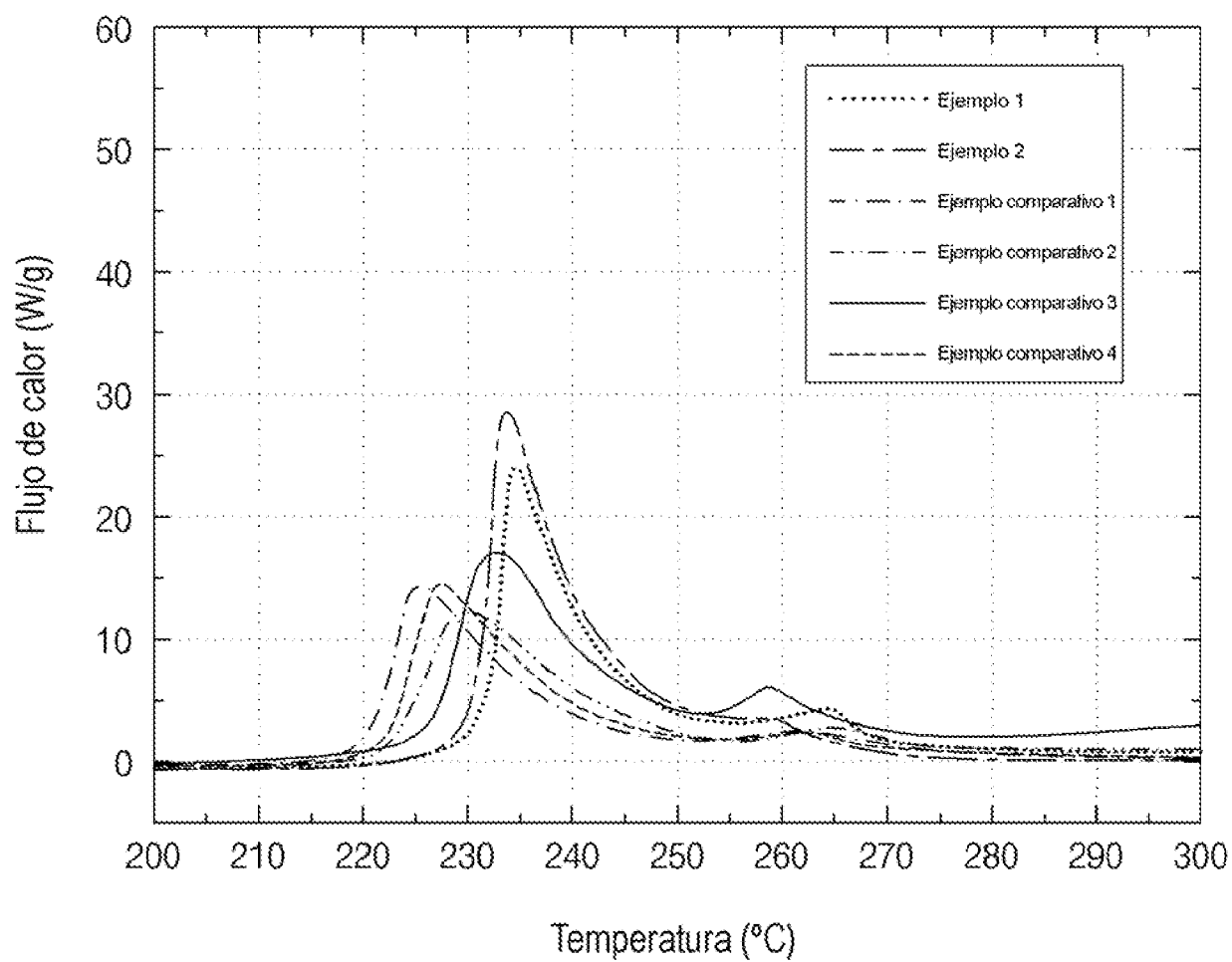


FIG. 3

