

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 007 572**

51 Int. Cl.:

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/1315 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2015** E 18197087 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024** EP 3439085

54 Título: **Material activo de electrodo positivo a base de litio-níquel, método de preparación del mismo y batería secundaria de litio que lo incluye**

30 Prioridad:

28.02.2014 KR 20140024221

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

20.03.2025

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**LIM, JIN HYUNG;
SHIN, HO SUK;
LEE, DONG HUN;
OH, HYUN JIN;
JIN, JOO HONG y
JUNG, WANG MO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 3 007 572 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 electrodo positivo a base de litio-níquel, método de preparación del mismo y batería secundaria de litio que lo incluye

5

Campo técnico de la invención

La presente divulgación se refiere a un material activo de electrodo positivo que reduce los subproductos de litio y mejora la estabilidad estructural e incluye un óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel en el que se ha dopado un metal alcalinotérreo con un número de oxidación de +2, y una capa recubierta de fosfato formada en la superficie del óxido compuesto, un método de preparación de un material activo de electrodo positivo, un electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo, y una batería secundaria que incluye el electrodo positivo.

10

15 Antecedentes de la invención

Los avances tecnológicos y el aumento de la demanda de dispositivos móviles han provocado un rápido incremento de la demanda de baterías secundarias como fuente de energía. Entre las distintas baterías secundarias, las de litio, que tienen una alta densidad energética, un alto voltaje, un ciclo de vida largo y una baja tasa de autodescarga, están disponibles comercialmente y se usan mucho.

20

Asimismo, a medida que aumenta el interés por las cuestiones medioambientales, crece el interés por que los vehículos eléctricos y los vehículos eléctricos híbridos puedan sustituir a los vehículos propulsados por combustibles fósiles, tales como los vehículos de gasolina y los vehículos diésel, que usan combustibles fósiles que son una de las principales causas de la contaminación atmosférica. Por consiguiente, se están llevando a cabo activamente investigaciones para usar baterías secundarias de litio como fuentes de energía de vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos y similares.

25

Para usar baterías secundarias de litio en vehículos eléctricos, éstas deben tener una alta densidad energética y características de generación de alta potencia en poco tiempo, además de resistir más de 10 años en condiciones severas. Por lo tanto, se requiere necesariamente una estabilidad significativamente mejor que la de las típicas baterías secundarias compactas de litio y unas características de vida útil a largo plazo.

30

Una batería secundaria de litio se refiere a una batería que incluye un conjunto de electrodos y un electrolito no acuoso que contiene iones de litio, en donde el conjunto de electrodos incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo que permite la intercalación y desintercalación de iones de litio, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo que permite la intercalación y desintercalación de iones de litio, y un separador microporoso dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

35

Los ejemplos de materiales activos de electrodos positivos de baterías secundarias de litio incluyen óxidos de metales de transición, tales como un óxido de cobalto de litio (LiCoO_2), un óxido de manganeso de litio (LiMn_2O_4), o un óxido de níquel de litio (LiNiO_2), y óxidos compuestos en los que los metales de transición contenidos en cada material mencionado se sustituyen parcialmente con otros metales de transición.

40

Entre los materiales activos de electrodos positivos, el LiCoO_2 se está usando ampliamente debido a sus excelentes propiedades generales, tales como las características del ciclo. Sin embargo, el LiCoO_2 tiene poca estabilidad y es costoso debido a las limitaciones de recursos de cobalto como materia prima, por lo que su uso masivo como fuente de energía en el campo de los vehículos eléctricos o similares es limitante.

45

Los óxidos de litio y manganeso tales como LiMnO_2 y LiMn_2O_4 son ventajosamente recursos abundantes y usan manganeso respetuoso con el medio ambiente, atrayendo así mucha atención como material activo de electrodo positivo alternativo al LiCoO_2 . Sin embargo, estos óxidos de litio y manganeso presentan desventajas tales como baja capacidad y malas características de ciclo.

50

Por otro lado, los óxidos de litio y níquel, tales como el LiNiO_2 , no solamente son más baratos que los óxidos de cobalto, sino que también tienen una mayor capacidad de descarga cuando se cargan a 4,3 V, en donde la capacidad reversible del LiNiO_2 dopado se acerca a aproximadamente 200 mAh/g, que es mayor a la capacidad del LiCoO_2 (aproximadamente 165 mAh/g).

55

Por consiguiente, a pesar de que la tensión media de descarga y la densidad volumétrica son ligeramente bajas, las baterías comerciales que incluyen LiNiO_2 como material activo de electrodo positivo presentan una densidad energética mejorada, y así se está investigando activamente para desarrollar baterías de alta capacidad que usen estos materiales activos de electrodo positivo basados en el níquel. Sin embargo, a pesar de la ventaja de su alta capacidad, los óxidos de litio y níquel tienen una limitación en su uso práctico, ya que los óxidos de litio y níquel se enfrentan a varios problemas, tales como una rápida transición de fase en una estructura cristalina causada por los cambios volumétricos que acompañan a los ciclos de carga y descarga, la fractura resultante de las partículas

60

65

o los poros en los límites del grano, la generación de una gran cantidad de gas durante el almacenamiento o los ciclos, y una fuerte disminución de la resistencia química superficial cuando se exponen al aire y la humedad.

5 Por consiguiente, se han sugerido óxidos de metales de transición de litio, en los que el níquel de los óxidos se sustituye parcialmente por otros metales de transición tales como el manganeso y el cobalto. Tales óxidos metálicos de transición de litio a base de níquel sustituido por metales tienen ventajosamente características de ciclo y características de capacidad relativamente excelentes; sin embargo, cuando se usan durante mucho tiempo, las características de ciclo se deterioran drásticamente, y problemas tales como la hinchazón causada por la generación de gas en una batería y la baja estabilidad química no se han resuelto suficientemente. Por lo tanto, es necesario desarrollar técnicas mejoradas para resolver los problemas de estabilidad a altas temperaturas mientras se usa un material activo de electrodo positivo a base de litio y níquel adecuado para una batería de alta capacidad.

15 Asimismo, los materiales activos de electrodos positivos basados en litio-níquel generan básicamente una gran cantidad de subproductos de litio (Li_2CO_3 y LiOH) en su superficie. Estos subproductos del litio forman una película resistiva y reaccionan con un disolvente (por ejemplo, PVDF, por sus siglas en inglés) para provocar la gelificación de la suspensión durante la preparación de la suspensión de material activo del electrodo positivo, y también generan gas en una batería para provocar hinchazón, reduciendo por lo mismo significativamente las características de vida útil de la batería.

20 Por lo tanto, se han hecho varios intentos para resolver los problemas antes mencionados a través de la estabilización de la superficie usando el tratamiento de superficies, dopaje o similares o la mejora de la estabilidad estructural, pero aún no se han desarrollado métodos eficientemente.

25 Basados en los antecedentes descritos anteriormente, mientras se llevaba a cabo la investigación de un método para mejorar las características de vida de una batería por la mejora de la estabilidad estructural y por la reducción de subproductos de litio y así prevenir la hinchazón y la formación de película resistiva causada por los subproductos, los presentes inventores encontraron que los subproductos de litio se redujeron significativamente en la superficie de un material activo de electrodo positivo, y las características de vida útil de una batería que incluye el material activo de electrodo positivo aumentaban significativamente, en donde el material activo de electrodo positivo se preparaba de tal manera que un metal alcalinotérreo con número de oxidación de +2 se dopaba en un óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel y se formaba una capa de recubrimiento de fosfato en la superficie del óxido compuesto; y finalmente se completó la presente invención.

35 JP 2011082133 A divulga una partícula de óxido complejo en la que un compuesto que contiene al menos uno de S, P y F se deposita sobre la superficie de la partícula de óxido complejo representada por $\text{Li}_a\text{A}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$, en donde A es un metal de transición, y M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en manganeso, magnesio, aluminio, níquel, boro, titanio, cobalto y hierro.

40 *Chemistry of Materials*, vol. 16, No. 18, 3559-3564, divulga que la estabilidad térmica de un material activo de electrodo positivo puede mejorarse al dopar Mg en un óxido de litio, níquel y cobalto. El material activo del electrodo positivo solamente incluye Ni y Co como metal de transición.

45 EP 0 712 172 A2 divulga un óxido de litio, níquel y cobalto dopado con Sr.

WO2013/109038 A1 divulga un material activo de electrodo positivo que comprende un óxido compuesto de metales de transición a base de litio y níquel, en donde el estroncio está dopado como metal alcalinotérreo para prevenir la mezcla de cationes.

50 Divulgación de la invención

Problema técnico

55 Un objeto de la presente divulgación es proporcionar un material activo de electrodo positivo que reduzca los subproductos de litio y mejore la estabilidad estructural e incluya un óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel y una capa recubierta de fosfato formada en la superficie del óxido compuesto.

Otro objeto de la presente divulgación es proporcionar un método de preparación del material activo del electrodo positivo.

60 Todavía otro objeto de la presente divulgación es proporcionar un electrodo positivo para una batería secundaria, en la que un colector de corriente está recubierto con una suspensión de material activo de electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo.

65 Asimismo, incluso otro objeto de la presente divulgación es proporcionar una batería secundaria que tenga excelentes características de vida útil, la batería secundaria que incluye el electrodo positivo para una batería

secundaria, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito.

Solución técnica

5 Para resolver los problemas descritos anteriormente, un aspecto de la presente divulgación proporciona un material activo de electrodo positivo, que comprende:

10 un óxido compuesto de metal de transición a base de litio-níquel con una estructura en capas, que se expresa por la Fórmula Química 1 siguiente; y

una capa de recubrimiento de fosfato formada en la superficie del óxido compuesto, y

15 en donde el contenido de níquel en el material activo del electrodo positivo es igual o mayor a 70 % en mol basado en la cantidad total de componentes metálicos excluido el litio, y

en donde la capa recubierta de fosfato comprende Li_3PO_4 formado por reacción con subproductos de litio presentes en la superficie exterior del óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel:

20 [Fórmula Química 1] $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{M}_b\text{A}_w\text{O}_{2-y}\text{D}_y$

en donde, $1,0 \leq x \leq 1,2$, $0,7 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 0,3$, $0 \leq y < 0,2$, $0 < w \leq 0,3$, y $2 \leq x+a+b+w \leq 2,2$,

25 M es $\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{b2}$, en donde, $0 < b1+b2 \leq 0,3$,

A es Sr, y

D es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en S, N, F, Cl, Br, I y P.

30 Otro aspecto de la presente divulgación proporciona un método para preparar un material activo de electrodo positivo, el método comprende:

35 1) mezclar un precursor de metal alcalinotérreo con un número de oxidación de +2 en una solución mixta de un precursor de metal de transición y un precursor de litio, y posteriormente sinterizar la solución resultante para preparar un óxido compuesto de metal de transición a base de litio y níquel que se expresa por la Fórmula Química 1 siguiente; y

40 2) mezclar un polvo precursor de fosfato en el óxido compuesto, y posteriormente sinterizar la mezcla resultante para formar una capa recubierta de fosfato en la superficie del óxido compuesto, y

en donde el contenido de níquel en el material activo del electrodo positivo es igual o mayor a 70 % en mol basado en la cantidad total de componentes metálicos excluyendo el litio,

45 [Fórmula Química 1] $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{M}_b\text{A}_w\text{O}_{2-y}\text{D}_y$

en donde, $1,0 \leq x \leq 1,2$, $0,7 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 0,3$, $0 \leq y < 0,2$, $0 < w \leq 0,3$, y $2 \leq x+a+b+w \leq 2,2$,

50 M es $\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{b2}$, en donde, $0 < b1+b2 \leq 0,3$,

A es Sr, y

D es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en S, N, F, Cl, Br, I y P.

55 Todavía otro aspecto de la presente divulgación proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria, en la que un colector de corriente está recubierto con una suspensión de material activo de electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo.

60 Asimismo, incluso otro aspecto de la presente divulgación proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo para una batería secundaria, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito.

Otras realizaciones se describen en las reivindicaciones dependientes.

Efectos ventajosos

65 El material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente divulgación incluye un óxido compuesto de

metal de transición basado en litio-níquel en el que se ha dopado un metal alcalinotérreo con un número de oxidación de +2 y una capa de recubrimiento de fosfato formada en la superficie exterior del óxido compuesto. Por consiguiente, el metal alcalinotérreo (cationes del mismo) que tiene un número de oxidación de +2 está colocado en los sitios de litio (sitios de cationes de litio) en el óxido compuesto o en algunos sitios vacantes en las redes cristalinas y actúa así como una especie de pilar en las redes cristalinas, siendo así capaz de mejorar la estabilidad estructural del material activo del electrodo positivo y de reducir una pérdida natural de cationes de litio, reduciendo así la formación de subproductos de litio (LiOH y Li₂CO₃) causados por la pérdida natural de cationes de litio. Al mismo tiempo, la capa recubrimiento de fosfato que rodea la superficie exterior del óxido compuesto reacciona con los subproductos de litio presentes en la superficie exterior para reducir los subproductos de litio, siendo así capaz de reducir significativamente los subproductos de litio y prevenir por lo mismo la hinchazón y la formación de película resistiva causados por los subproductos de litio.

Por consiguiente, la batería secundaria que incluye el material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente divulgación tiene excelentes características de capacidad, y también mejora la estabilidad estructural durante la carga/descarga y previene la hinchazón, siendo por lo tanto capaz de exhibir excelentes características de vida útil. Por lo tanto, la batería secundaria puede aplicarse fácilmente a la industria que la necesite, y particularmente a la industria de los vehículos eléctricos que requieran características de alta capacidad y vida útil a largo plazo.

Breve descripción de las figuras

El dibujo adjunto ilustra realizaciones ejemplares de la presente divulgación y, junto con la descripción, sirve para proporcionar una mayor comprensión del concepto inventivo, y así la presente divulgación no debe interpretarse como limitada únicamente a los dibujos.

La FIGURA 1 es una gráfica que muestra resultados comparativos de las características de vida útil de las baterías de acuerdo con realizaciones de la presente divulgación.

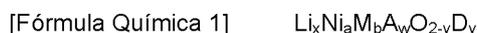
Modo para llevar a cabo la invención

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle para facilitar la comprensión de la presente divulgación.

Los términos o palabras usados en esta memoria descriptiva y reivindicaciones no deben interpretarse restrictivamente como significados ordinarios o basados en diccionarios, sino que deben interpretarse como significados y conceptos conformes al concepto inventivo basándose en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el concepto de los términos para explicar su propia invención de la mejor manera.

La presente divulgación proporciona un material activo de electrodo positivo que tiene subproductos de litio reducidos y estabilidad estructural mejorada, al dopar un metal alcalinotérreo que tiene número de oxidación de +2 en un óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel, y al formar posteriormente una capa de recubrimiento de fosfato en la superficie exterior del óxido compuesto.

El material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente divulgación incluye un óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel que tiene una estructura en capas, que se expresa por la Fórmula Química 1 a continuación; y una capa recubierta de fosfato formada en la superficie del óxido compuesto.



en donde, $1,0 \leq x \leq 1,2$, $0,7 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 0,3$, $0 \leq y < 0,2$, $0 < w \leq 0,3$, y $2 \leq x+a+b+w \leq 2,2$; M es Mn_{b1}Co_{b2}, en donde $0 < b_1+b_2 \leq 0,3$; A es Sr; y D es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en S, N, F, Cl, Br, I, y P.

El material activo del electrodo positivo está basado en un óxido de litio-níquel (LiNiO₂). La adición de un elemento indicado por M en la Fórmula Química 1 anterior puede complementar la inestabilidad estructural del material activo del electrodo positivo, y el dopaje de un elemento indicado por A puede complementar la inestabilidad estructural del material activo del electrodo positivo y también prevenir una pérdida natural de cationes de litio, reduciendo por lo mismo los subproductos de litio causados por la pérdida natural de cationes de litio. En este caso, las propiedades electroquímicas pueden variar significativamente dependiendo de una relación molar de níquel (Ni) y los elementos indicados por M y A. Por lo tanto, puede ser importante ajustar adecuadamente la relación molar de níquel (Ni) y los elementos indicados por M y A.

Específicamente, el contenido de níquel (Ni) en el material activo del electrodo positivo es de 70 % en mol o más, y preferiblemente de 75 % en mol o más, basado en la cantidad total de componentes metálicos excluyendo el litio, es decir, basado en la cantidad total de elementos indicados por Ni, M y A en la Fórmula Química 1 anterior.

Asimismo, el elemento indicado por M es $Mn_{b1}Co_{b2}$, en donde, $0 < b1+b2 \leq 0,3$.

Si el contenido de níquel en el material activo del electrodo positivo es de 70 % en mol o más, y el elemento indicado por M satisface la condición anterior, posteriormente una batería secundaria que incluya el material activo del electrodo positivo puede tener excelentes características de batería tales como características de tensión de descarga y capacidad.

El elemento indicado por A está dopado en sitios de litio (sitios de cationes de litio) para prevenir la incorporación de cationes de níquel en una capa de litio en el material activo del electrodo positivo. La A es un metal alcalinotérreo con un número de oxidación de +2, y tiene la característica de que su radio iónico es mayor que el de un catión de níquel.

Específicamente, el metal alcalinotérreo con número de oxidación de +2, que se indica con A, puede estar colocado en sitios de litio (sitios de cationes de litio) en la estructura cristalina del material activo del electrodo positivo o en sitios vacantes en redes cristalinas. Por consiguiente, puede establecerse el equilibrio de cargas y prevenirse así la mezcla de cationes, es decir, la incorporación de cationes de níquel en los sitios de cationes de litio, y el metal alcalinotérreo actúa también como una especie de pilar en las redes cristalinas, siendo así capaz de mejorar la estabilidad estructural del material activo del electrodo positivo y de reducir la pérdida natural de cationes de litio. Como resultado, el metal alcalinotérreo puede mejorar la estabilidad estructural durante la carga/descarga de una batería secundaria que incluya el material activo del electrodo positivo, también prevenir la formación de subproductos ($LiOH$ y Li_2CO_3) causados por la pérdida natural de cationes de litio, y así reducir la hinchazón causada por los subproductos, sirviendo así para mejorar las características de vida de la batería.

El metal alcalinotérreo con número de oxidación +2, indicado por A en la Fórmula Química 1 anterior, es Sr.

Asimismo, D en la Fórmula Química 1 anterior es un anión que tiene un número de oxidación de -1 o -2, y el ion oxígeno en la Fórmula Química 1 anterior puede sustituirse con el anión en un rango predeterminado.

Como se ha descrito anteriormente, el anión puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en S, N, F, Cl, Br, I y P. Tal sustitución aniónica puede aumentar la fuerza de unión de los metales de transición, prevenir la transición estructural en un material activo de electrodo positivo, y así conducir a mejorar las características de vida de una batería. Sin embargo, cuando la cantidad del anión sustituido es demasiado grande ($y \geq 0,2$), las características de vida útil de una batería pueden más bien degradarse debido a la formación de una estructura cristalina inestable.

Como se ha descrito anteriormente, el material activo del electrodo positivo incluye una capa de recubrimiento de fosfato formada en la superficie exterior del óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel que se expresa por la Fórmula Química 1 anterior. Asimismo, la capa de recubrimiento de fosfato puede tener un grosor de unos pocos nanómetros a decenas de nanómetros o más, y específicamente el grosor puede ser de 1 a 100 nm.

La capa recubierta de fosfato reacciona con los subproductos del litio presentes en la superficie exterior del óxido compuesto, es decir, $LiOH$ y Li_2CO_3 , para formar Li_3PO_4 , y reduce así los subproductos de litio, siendo así capaz de prevenir la hinchazón y la formación de película resistiva causados por los subproductos, y reacciona con el óxido compuesto de metal de transición a base de litio-níquel que se expresa por la Fórmula Química 1 anterior para formar productos de reacción que incluyen una estructura que se expresa por la Fórmula Química 2 siguiente en una capa de metal de transición, siendo así capaz de mejorar la estabilidad estructural del material activo del electrodo positivo. Por lo tanto, una batería secundaria que incluya el material activo del electrodo positivo puede tener mejores características de almacenamiento y vida útil.



en donde, $0 < e < 0,1$, $0 < f < 0,3$, y $-4e < z \leq 4e$; y en donde $3e-f$, $3e > f$, y M' es $Ni_aM_bA_w$, en donde M, A, a, b y w son los mismos como se mencionan anteriormente.

Un precursor de fosfato como materia prima del fosfato puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_2H_2PO_4$, $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$, H_3PO_4 , y P_2O_5 , y puede ser preferiblemente $(NH_4)_2HPO_4$.

Otro aspecto de la presente divulgación proporciona un método de preparación del material activo del electrodo positivo que tiene subproductos de litio reducidos y estabilidad estructural mejorada.

El método de preparación del material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente divulgación incluye: mezclar un precursor de metal alcalinotérreo que tiene número de oxidación de +2 en una solución mixta de un precursor de metal de transición y un precursor de litio, y posteriormente sinterizar la solución resultante para preparar el óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel que se expresa por la Fórmula Química 1 anterior (paso 1); y añadir un precursor de fosfato en el óxido compuesto de metal de transición

basado en litio-níquel, y posteriormente sinterizar la mezcla resultante para formar una capa recubierta de fosfato en la superficie exterior del óxido compuesto (paso 2).

5 El paso 1 es un paso para preparar un óxido compuesto de metal de transición a base de litio-níquel en el que el metal alcalinotérreo que se expresa por la Fórmula Química 1 anterior está dopado, aunque no es particularmente limitante, el óxido compuesto puede prepararse por métodos generalmente conocidos en la técnica, y puede prepararse, por ejemplo, por un método de reacción en fase sólida, un método de coprecipitación, un método sol-gel o un método de síntesis hidrotermal.

10 Específicamente, el óxido compuesto de metal de transición a base de litio-níquel puede prepararse de tal manera que un precursor de níquel que forma el óxido compuesto de metal de transición a base de níquel y un precursor de metal de transición (excluido el níquel) se disuelven respectivamente en un disolvente, y posteriormente se coprecipitan para preparar un hidróxido compuesto de metal de transición. Se añade un precursor de litio al hidróxido compuesto de metal de transición para preparar una solución mixta y, a continuación, se mezcla y
15 sinteriza un precursor de metal alcalinotérreo con número de oxidación +2.

El hidróxido compuesto de metal de transición puede ser un compuesto que se expresa por $\text{Me}(\text{OH}_{1-x})_2$ ($0 \leq x \leq 0,5$), en donde Me se refiere a un metal de transición que se expresa por Ni_aM_b en la Fórmula Química 1 anterior.

20 Asimismo, tal como se ha descrito anteriormente, el precursor de níquel, el precursor de metal de transición (excluido el níquel) y el precursor de metal alcalinotérreo con número de oxidación de +2 pueden usarse preferiblemente ajustados de modo tal que el contenido de níquel sea de 70 % en mol o más basado en la cantidad total de componentes metálicos excluido el litio.

25 La sinterización en el paso 1 puede ser, pero no se limitan a, el tratamiento térmico por 20 a 30 horas a 700 a 900 °C.

El precursor de metal de transición y el precursor de litio pueden estar, pero no se limitan a particularmente, en forma de sales de cada metal, tales como nitrato, sulfato, carbonato, hidróxido, acetato, oxalato y cloruro.

30 Asimismo, el precursor de metal alcalinotérreo con número de oxidación +2 puede ser una sal de metal alcalinotérreo, y específicamente puede ser SrCO_3 .

35 El paso 2 es un paso para preparar un material activo de electrodo positivo con subproductos de litio reducidos y estabilidad estructural mejorada, por la formación de una capa recubierta de fosfato en la superficie exterior del óxido compuesto de metal de transición a base de litio-níquel preparado en el paso 1, en el que se dopa un metal alcalinotérreo, y puede realizarse al añadir un precursor de fosfato al óxido compuesto de metal de transición a base de litio-níquel, y al sinterizar posteriormente el óxido compuesto de metal de transición a base de litio-níquel
40 añadido por el precursor de fosfato.

La sinterización en el paso 2 puede ser un tratamiento térmico por 10 horas o menos a 100 a 700 °C, y específicamente el tratamiento térmico puede realizarse durante un tiempo en el rango de 1 minuto a 10 horas.

45 El precursor de fosfato puede ser el mismo que los precursores antes mencionados, o puede estar incluido en el mismo.

Todavía otro aspecto de la presente divulgación proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria, en la que un colector de corriente está recubierto con una suspensión de electrodo positivo que contiene el material activo del electrodo positivo.

50 El electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente divulgación puede prepararse al recubrir una suspensión de material activo de electrodo positivo que contenga el material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo, y posteriormente al secar y enrollar el colector de corriente recubierto con una suspensión.

55 El electrodo positivo colector de corriente puede usarse generalmente con un grosor de 3 a 500 µm. Aunque no es particularmente limitante, cualquier material que tenga una alta conductividad sin causar ningún cambio químico en la batería, por ejemplo, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable que esté tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata o similares, puede usarse como colector de corriente del electrodo positivo.
60

La suspensión de material activo de electrodo positivo puede prepararse al añadir y mezclar aditivos tales como un aglutinante, un agente conductor, un material de relleno y un dispersante en el material activo de electrodo positivo.

65 El aglutinante es un componente que contribuye a la unión entre el material activo del electrodo positivo y el agente

conductor y a la unión del colector de corriente, y generalmente puede añadirse hasta 1-30 % en peso basado en la cantidad total de material activo del electrodo positivo. Aunque no está particularmente limitado, puede usarse como aglutinante un aglutinante típico conocido en la técnica. Por ejemplo, el aglutinante puede ser uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en copolímero de vinilidene fluoruro-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP, por sus siglas en inglés), fluoruro de polivinilidene fluoruro, poliacrilonitrilo, polimetilmetacrilato, polivinilalcohol, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, ácido poliacrílico, monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM, por sus siglas en inglés), EPDM sulfonado, caucho estireno-butileno (SBR, por sus siglas en inglés) y fluorocaucho.

El agente conductor generalmente puede añadirse hasta 0,05 a 5 % en peso basado en la cantidad total del material activo del electrodo positivo. Aunque no es particularmente limitante, puede usarse como agente conductor cualquier material que tenga conductividad sin causar reacciones secundarias con otros elementos de la batería. Por ejemplo, grafito como grafito natural o grafito artificial; negro de carbón como negro de carbón (súper-p), negro de acetileno, negro de ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras como fibras de carbón o fibras metálicas; polvo metálico como polvo de fluorocarbono, aluminio y níquel; batidor conductor como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido metálico conductor como óxido de titanio; materiales conductores como derivados de polifenileno pueden usarse como agente conductor.

El material de relleno es un componente para prevenir la hinchazón del electrodo positivo, y la decisión de usar o no el material de relleno puede determinarse en función de las necesidades. Aunque no es particularmente limitante, puede usarse como material de relleno cualquier material fibroso que no provoque ningún cambio químico en la batería, por ejemplo, polímero olefínico tal como polietileno o polipropileno, y materiales fibrosos tales como fibras de vidrio o fibras de carbono.

El dispersante (solución de dispersión) puede ser, por ejemplo, pero no se limitan a particularmente, alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP) o acetona.

El recubrimiento puede realizarse por un método generalmente conocido en la técnica. Por ejemplo, el recubrimiento puede realizarse de modo tal que la suspensión de material activo del electrodo positivo se distribuya en la superficie superior de un lado del colector de corriente del electrodo positivo, y posteriormente se disperse uniformemente usando una rasqueta o similares. Además, el recubrimiento puede realizarse por diversos métodos, tales como la fundición a presión, el recubrimiento con coma y la serigrafía.

Aunque no es particularmente limitante, el secado puede realizarse por un día o menos en una estufa de vacío a una temperatura de 50 a 200 °C.

Asimismo, incluso otro aspecto de la presente divulgación proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo para una batería secundaria, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito.

La batería secundaria de litio de acuerdo con una realización de la presente divulgación incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, incluyendo el electrodo positivo un material activo de electrodo positivo que tiene subproductos de litio reducidos y estabilidad estructural mejorada al dopar un metal alcalinotérreo con número de oxidación de +2 en un óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel, y al formar una capa recubierta de fosfato en la superficie del óxido compuesto.

Asimismo, la batería secundaria de litio presenta una relación de retención de la capacidad igual o mayor a 90 % con respecto a la capacidad inicial, después de 55 ciclos en condiciones de carga de 1,0C y descarga de 1,0C a 45 °C.

Aunque no particularmente limitante, el electrodo negativo puede prepararse al recubrir una suspensión de material activo de electrodo negativo que contenga un material activo de electrodo negativo sobre la superficie superior de un lado de un colector de corriente de electrodo negativo y secando posteriormente el colector de corriente recubierto con una suspensión. La suspensión de material activo del electrodo negativo puede incluir aditivos tales como un aglutinante, un agente conductor, un material de relleno y un dispersante, además del material activo del electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo puede ser el mismo que los mencionados colectores de corriente de electrodo positivo, o puede estar incluido en el mismo.

Los ejemplos del material activo del electrodo negativo pueden incluir, pero no se limitan a particularmente, materiales de carbono, metal de litio, silicio, o estaño que son generalmente conocidos en la técnica, en los cuales los iones de litio son capaces de ser intercalados y desintercalados. Preferiblemente, se pueden usar materiales de carbono, y como material de carbono se puede usar carbono poco cristalino, carbono altamente cristalino y

similares. Los ejemplos representativos del carbono poco cristalino incluyen el carbono blando y el carbono duro, y entre los ejemplos representativos del carbono muy cristalino se incluyen el carbono natural, el grafito Kish, el carbono pirolítico, las fibras de carbono basadas en brea mesofásica, las microesferas de mesocarbono, las breas mesofásicas y el carbono cocido a alta temperatura tal como el coque derivado de la brea de petróleo o de alquitrán de hulla.

Los aditivos tales como un aglutinante, un agente conductor, un material de relleno y un dispersante, que se usan para el electrodo negativo, pueden ser los mismos que los mencionados aditivos usados para la preparación del electrodo positivo, o pueden estar incluidos en el mismo.

El separador puede ser una película fina aislante que tenga una alta permeabilidad iónica y resistencia mecánica, y generalmente puede tener un diámetro de poro de 0,01 a 10 μm y un grosor de 5 a 300 μm . Aunque no limitante, una película de polímero poroso, por ejemplo, hecha de polímeros 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 puede ser usado solo o en una forma laminada como el separador. Alternativamente, las telas no tejidas porosas generales, tales como telas no tejidas hechas de fibras de vidrio que tienen un alto punto de fusión, fibras de polietilentereftalato, o tal.

Asimismo, el electrolito puede incluir, pero no se limitan a, un disolvente orgánico y una sal de litio que se usan generalmente en un electrolito.

Un anión de la sal de litio puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- , y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

Los ejemplos representativos del disolvente orgánico pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de metilpropilmetilo, carbonato de dipropilo, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, carbonato de vinileno, sulfolano, γ -butirolactona, sulfito de propileno y tetrahidrofurano.

Particularmente, entre los disolventes orgánicos basados en carbonatos, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno que son carbonatos cíclicos pueden usarse preferiblemente porque tienen una alta permitividad como disolvente orgánico altamente viscoso y así la sal de litio en el electrolito se disuelve fácilmente por lo mismo. Si el carbonato lineal de baja viscosidad y baja permitividad, tal como el carbonato de dimetilo y el carbonato de dietilo, se mezcla con el carbonato cíclico en una relación adecuada, posteriormente se puede producir una solución electrolítica de alta conductividad eléctrica y así usarla preferiblemente.

Además, el electrolito puede, si es necesario, incluir asimismo piridina, trietilfosfito, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, *n*-glicina, triamida de hexafluorato, derivados del nitrobenzoceno, azufre, tinte de quinoneimina, oxazolidinona *N*-sustituída, imidazolidina *N,N*-sustituída, éter dialquílico de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, o similares para mejorar las características de carga/descarga y las propiedades ignífugas. En algunos casos, puede incluirse además un disolvente que contenga halógenos, tal como tetracloruro de carbono, trifluoroetileno para conferir no inflamabilidad, gas dióxido de carbono para mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, y carbonato de fluoroetileno (FEC, por sus siglas en inglés), sulftona de propeno (PRS, por sus siglas en inglés) y carbonato de fluoropropileno (FPC, por sus siglas en inglés).

La batería secundaria de litio de la presente divulgación puede fabricarse de tal manera que se dispone un separador entre un electrodo positivo y un electrodo negativo para formar un conjunto de electrodos, el conjunto de electrodos se coloca en una caja cilíndrica de batería o en una caja prismática de batería, y posteriormente se inyecta un electrolito en la celda. Alternativamente, la batería secundaria de litio también puede fabricarse de modo tal que el conjunto de electrodos se apila, posteriormente el conjunto apilado se impregna en un electrolito y el conjunto resultante se introduce en una caja de batería, y posteriormente la caja de batería se sella.

Puede seleccionarse una caja de batería generalmente usada en la técnica para la caja de batería usada en la presente divulgación. La forma de la caja de la batería de acuerdo con el uso de una batería puede ser, pero no se limitan a, una forma de cilindro usando una lata, una forma cuadrada, una forma de bolsa, o una forma de moneda.

La batería secundaria de litio de acuerdo con la presente divulgación no solamente puede usarse para una batería que se usa como fuente de alimentación de un dispositivo de pequeño tamaño, sino que preferiblemente también puede usarse como batería única para un módulo de batería de tamaño medio/grande que incluya una pluralidad de baterías. Los ejemplos preferibles del dispositivo medio/grande pueden incluir, pero no se limitan a, vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos híbridos enchufables y sistemas de almacenamiento de energía eléctrica.

En lo sucesivo, la presente divulgación se describirá en detalle con referencia a Ejemplos para describir concretamente la presente divulgación. Sin embargo, la invención puede materializarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en la presente; más bien, estas realizaciones se proporcionan para describir de forma más completa el concepto de la invención a aquellos con conocimientos ordinarios en la técnica.

Ejemplo 1

Se preparó $\text{Ni}_{0,78}\text{Mn}_{0,11}\text{Co}_{0,11}\text{OOH}$ como precursor de metal de transición, y se mezcló LiOH con el precursor de metal de transición a una relación molar de Li/metal de transición = 1 para preparar una mezcla. Se añadieron 0,2 % en peso de SrCO_3 , basado en el peso de la mezcla, a la mezcla y se mezcló, y posteriormente se sinterizó por 24 horas a 800 °C para preparar polvo de óxido compuesto de metales de transición basado en litio-níquel dopado con Sr. Se mezclaron 0,5 % en peso de polvo de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, basado en el peso del óxido compuesto, con el polvo de óxido compuesto, y la mezcla resultante se sometió a tratamiento térmico a 500 °C y posteriormente se tamizó (No. 400) para obtener polvo de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo 2

El polvo de material activo del electrodo positivo se preparó siguiendo el mismo método que en el Ejemplo 1, salvo que se usó 1,0 % en peso de polvo de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó $\text{Ni}_{0,78}\text{Mn}_{0,11}\text{Co}_{0,11}\text{OOH}$ como precursor de metal de transición, y se mezcló LiOH con el precursor de metal de transición a una relación molar de Li/metal de transición = 1, y posteriormente se sinterizó la mezcla resultante por 24 horas a 800 °C para preparar polvo de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó $\text{Ni}_{0,78}\text{Mn}_{0,11}\text{Co}_{0,11}\text{OOH}$ como precursor de metal de transición, y se mezcló LiOH con el precursor de metal de transición a una relación molar de Li/metal de transición = 1 para preparar una mezcla. Se añadieron 0,2 % en peso de SrCO_3 , basado en el peso de la mezcla, a la mezcla y se mezcló, y posteriormente se sinterizó por 24 horas a 800 °C para preparar polvo de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó $\text{Ni}_{0,78}\text{Mn}_{0,11}\text{Co}_{0,11}\text{OOH}$ como precursor de metal de transición, y se mezcló LiOH con el precursor de metal de transición a una relación molar de Li/metal de transición = 1, y posteriormente la mezcla resultante se sinterizó por 24 horas a 800 °C para preparar polvo de óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel. Se mezclaron 0,5 % en peso de polvo de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, basado en el peso del óxido compuesto, con el polvo de óxido compuesto, y la mezcla resultante se sometió a tratamiento térmico a 500 °C y posteriormente se tamizó (No. 400) para obtener polvo de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo 1-1

El polvo de material activo para electrodos positivos preparado en el ejemplo 1 se mezcló con NMP de modo que la relación en peso de polvo de material activo para electrodos positivos:agente conductor:aglutinante es de 95:2,5:2,5, para preparar la suspensión de material activo del electrodo positivo. La suspensión de material activo del electrodo positivo se colocó con un grosor de 200 μm sobre una lámina de aluminio con un grosor de 20 μm , y posteriormente la lámina de aluminio recubierta se sometió a prensado con rodillo y secado para preparar un electrodo positivo.

El electrodo positivo se troqueló en forma de moneda y se fabricó una celda en forma de moneda usando el electrodo positivo, un metal de Li como electrodo negativo y una solución electrolítica de carbonato en la que se disolvió 1 mol de LiPF_6 como electrolito.

Ejemplo 2-1

Se fabricó una celda siguiendo el mismo método que en el Ejemplo 1-1, salvo que se usó el polvo de material activo de electrodo positivo preparado en el Ejemplo 2 en lugar del polvo de material activo de electrodo positivo preparado en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1-1

Se fabricó una celda usando el mismo método que en el Ejemplo 1-1, excepto que se usó el polvo de material activo de electrodo positivo preparado en el Ejemplo comparativo 1 en lugar del polvo de material activo de

electrodo positivo preparado en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2-1

5 Se fabricó una celda usando el mismo método que en el Ejemplo 1-1, salvo que se usó el polvo de material activo de electrodo positivo preparado en el Ejemplo comparativo 2 en lugar del polvo de material activo de electrodo positivo preparado en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3-1

10 Se fabricó una celda usando el mismo método que en el Ejemplo 1-1, salvo que se usó el polvo de material activo de electrodo positivo preparado en el Ejemplo comparativo 3 en lugar del polvo de material activo de electrodo positivo preparado en el Ejemplo 1.

15 Ejemplo Experimental 1

Para analizar comparativamente la cantidad de subproductos de litio residuales sin reaccionar (Li_2CO_3 y LiOH) en la superficie de cada polvo de material activo de electrodo positivo preparado en los Ejemplos 1 y 2 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3, se midió la cantidad de subproductos de litio presentes en la superficie de cada polvo de material activo de electrodo positivo usando un método de valoración del pH.

25 Antes de la valoración del pH, se añadieron 5 g de cada polvo de material activo de electrodo positivo de los Ejemplos 1 y 2 y de los Ejemplos comparativos 1 a 3 en 25 mL de agua y se agitó, y posteriormente se decantó para recolectar por separado aproximadamente 20 mL de una solución transparente del polvo. Se añadieron de nuevo 25 mL de agua al polvo y se decantó con agitación para recolectar una solución transparente. Realizando repetidamente el remojo y la decantación de este modo, se recolectaron 100 mL de una solución transparente que contenía una base soluble en agua, y posteriormente se añadió gota a gota solución de HCl 0,1 M en la solución transparente con agitación para realizar la valoración del pH. El experimento de valoración se dio por terminado cuando el valor de pH alcanzó 3 o menos, y la tasa de flujo se ajustó adecuadamente en tal rango que la valoración duró entre 20 y 30 minutos. El contenido de base soluble en agua se determinó por la cantidad de ácido usada hasta que el pH alcanzó un valor menor a 5, y a partir de ahí se calculó el contenido de impurezas básicas en la superficie del polvo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Ítem	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Li_2CO_3 (% en peso)	0,110	0,071	0,118	0,170	0,101
LiOH (% en peso)	0,166	0,151	0,305	0,211	0,210
Total de subproductos de litio (% en peso)	0,276	0,222	0,423	0,381	0,311

35 Como se muestra en la Tabla 1, se observó que tanto los subproductos Li_2CO_3 como LiOH se redujeron significativamente en los materiales activos de electrodo positivo de los Ejemplos 1 y 2, en los que se dopó un metal alcalinotérreo con número de oxidación +2 y se incluyó una capa de recubrimiento de fosfato de acuerdo con la presente divulgación, en comparación con los materiales activos de electrodo positivo de los Ejemplos comparativos 1 a 3.

40 Específicamente, se encontró que la cantidad de subproductos Li_2CO_3 y LiOH se redujo significativamente en los materiales activos de electrodo positivo de los Ejemplos 1 y 2 de acuerdo con la presente divulgación, en comparación con el material activo de electrodo positivo del Ejemplo comparativo 1, en el que no se dopó un metal alcalinotérreo con número de oxidación de +2, es decir, Sr, y no se incluyó una capa de recubrimiento de fosfato.

45 Asimismo, se observó que la cantidad de subproductos de litio se redujo significativamente en los materiales activos de electrodo positivo de los Ejemplos 1 y 2 de acuerdo con la presente divulgación, incluso en comparación con el material activo de electrodo positivo del Ejemplo comparativo 2, en el que se dopó Sr pero no se incluyó una capa de recubrimiento de fosfato, y el material activo de electrodo positivo del Ejemplo comparativo 3, en el que se incluyó una capa de recubrimiento de fosfato pero no se dopó Sr. Estos resultados significan que el material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente divulgación puede reducir más efectivamente los subproductos de litio al estar dopado con un metal alcalinotérreo con número de oxidación de +2 e incluir una capa de recubrimiento de fosfato.

50 Por lo tanto, el material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente divulgación tiene bajo contenido de subproductos de litio (LiOH y Li_2CO_3) como impurezas básicas, y así puede minimizar la hinchazón resultante de la generación de gas causada por reacciones con una solución electrolítica durante la operación de una batería que usa el material activo de electrodo positivo y tener estabilidad estructural, siendo así capaz de mejorar las características de vida de la batería.

60

Ejemplo Experimental 2

5 Se analizaron comparativamente las características iniciales de capacidad de cada celda fabricada en los Ejemplos 1-1 y 2-1 y en los Ejemplos comparativos 1-1, 2-1 y 3-1.

10 Cada celda se cargó hasta 4,24 V a 25 °C en condiciones de 0,1C CC/CV, posteriormente se descargó hasta 3,0 V en condiciones de 0,1C CC para medir la capacidad de carga y la capacidad de descarga, y se analizaron las características de eficiencia de carga/descarga y velocidad de descarga. También se midió la relación entre la capacidad de descarga a 2,0C y la capacidad de descarga a 0,1C (velocidad de descarga). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

Ítem	Ejemplo 1-1	Ejemplo 2-1	Ejemplo comparativo 1-1	Ejemplo comparativo 2-1	Ejemplo comparativo 3-1
Capacidad de carga (mAh/g)	216	215	214	217	215
Capacidad de descarga (mAh/g)	188	188	188	188	187
Eficiencia de carga/descarga (%)	87,2	87,3	87,2	86,7	87,0
Tasa de descarga (% 2,0C/0,1C)	88,9	88,9	89,1	89,0	88,8

15 Como se muestra en la Tabla 2, se encontró que las celdas de los Ejemplos 1-1 y 2-1, que incluyen el material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente divulgación, tenían excelentes características de capacidad inicial del mismo nivel sin deterioro, en comparación con las celdas secundarias de los Ejemplos comparativos 1-1, 2-1 y 3-1, que incluyen un óxido compuesto típico a base de litio-níquel como material activo de electrodo positivo.

Ejemplo Experimental 3

20 Se analizaron comparativamente las características de vida de cada celda en los Ejemplos 1-1 y 2-1 y en los Ejemplos comparativos 1-1, 2-1 y 3-1.

25 Cada celda se cargó y descargó repetidamente durante 100 ciclos en condiciones de carga de 1,0C y descarga de 1,0C, y se midió la degradación de la capacidad en función del número de repeticiones. Los resultados se muestran en la FIGURA 1.

30 Como se muestra en la FIGURA 1, se encontró que las celdas de los Ejemplos 1-1 y 2-1, en las que se dopó un metal alcalinotérreo con número de oxidación de +2, es decir, Sr, y se incluyó una capa de recubrimiento de fosfato de acuerdo con la presente divulgación, tenían mejor relación de retención durante 100 ciclos de carga/descarga, en comparación con las celdas de los Ejemplos comparativos 1-1, 2-1 y 3-1.

35 Particularmente, la celda del Ejemplo 1-1, después de 55 ciclos de carga/descarga, mostró una capacidad mayor en aproximadamente 10 % o más, en comparación con las celdas de los Ejemplos comparativos 1-1, 2-1 y 3-1, y después de 100 ciclos de carga/descarga, mostró una capacidad mayor en aproximadamente 20 % o más, en comparación con las celdas de los Ejemplos comparativos 1-1 y 2-1, y en aproximadamente 15 % o más, en comparación con las celdas de los Ejemplos comparativos 3-1. Es decir, a medida que aumenta el número de ciclos de carga/descarga, las diferencias en la capacidad de la celda entre las celdas de los Ejemplos comparativos 1-1, 2-1 y 3-1 y las celdas de los Ejemplos 1-1 y 2-1 se hacen aún mayores. Por consiguiente, se confirmó que las celdas de los Ejemplos 1-1 y 2-1 de acuerdo con la presente divulgación tienen relaciones de retención de capacidad notablemente superiores, y por lo tanto tienen características de vida útil significativamente mejores.

45 Estos resultados significan que el material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente divulgación incluye un óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel en el que un metal alcalinotérreo con número de oxidación de +2 está dopado y una capa recubierta de fosfato formada en la superficie exterior del óxido compuesto, y así el metal alcalinotérreo con número de oxidación de +2 actúa como una especie de pilar en las redes cristalinas del óxido compuesto, mejorando así la estabilidad estructural del material activo del electrodo positivo y reduciendo una pérdida natural de cationes de litio, y reduciendo así la formación de subproductos de litio causados por la pérdida natural de cationes de litio, y al mismo tiempo la capa recubierta de fosfato formada en la superficie exterior del óxido compuesto reacciona con los subproductos de litio presentes en la superficie exterior del óxido compuesto para reducir los subproductos de litio, previniendo así la hinchazón y la formación de película resistiva causados por los subproductos, mejorando a su vez las características de almacenamiento y las características de vida útil de la batería que incluye el material activo del electrodo positivo.

REIVINDICACIONES

1. Un material activo de electrodo positivo, que comprende:

5 un óxido compuesto de metal de transición a base de litio-níquel con una estructura en capas, que se expresa por la Fórmula Química 1 siguiente; y

una capa de recubrimiento de fosfato formada en la superficie del óxido compuesto, y

10 en donde el contenido de níquel en el material activo del electrodo positivo es igual o mayor a 70 % en mol basado en la cantidad total de componentes metálicos excluido el litio, y

en donde la capa recubierta de fosfato comprende Li_3PO_4 formado por reacción con subproductos de litio presentes en la superficie exterior del óxido compuesto de metal de transición basado en litio-níquel:

15 [Fórmula Química 1] $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{M}_b\text{A}_w\text{O}_{2-y}\text{D}_y$

en donde, $1,0 \leq x \leq 1,2$, $0,7 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 0,3$, $0 \leq y < 0,2$, $0 < w \leq 0,3$, y $2 \leq x+a+b+w \leq 2,2$,

20 M es $\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{b2}$, en donde, $0 < b1+b2 \leq 0,3$,

A es Sr, y

D es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en S, N, F, Cl, Br, I y P.

25 2. El material activo de electrodo positivo de la reivindicación 1, en donde un elemento metálico indicado por A en la Fórmula Química 1 está colocado en sitios de litio o sitios vacantes en redes cristalinas.

30 3. El material activo de electrodo positivo de la reivindicación 1, en donde la capa de recubrimiento de fosfato tiene un grosor de 1 a 100 nm.

4. Un método de preparación de un material activo de electrodo positivo de la reivindicación 1, el método comprende:

35 1) mezclar un precursor de metal alcalinotérreo con un número de oxidación de +2 en una solución mixta de un precursor de metal de transición y un precursor de litio, y posteriormente sinterizar la solución resultante para preparar un óxido compuesto de metal de transición a base de litio y níquel que se expresa por la Fórmula Química 1 siguiente; y

40 2) mezclar un polvo precursor de fosfato en el óxido compuesto, y posteriormente sinterizar la mezcla resultante para formar una capa recubierta de fosfato en la superficie del óxido compuesto, y

en donde el contenido de níquel en el material activo del electrodo positivo es igual o mayor a 70 % en mol basado en la cantidad total de componentes metálicos excluyendo el litio,

45 [Fórmula Química 1] $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{M}_b\text{A}_w\text{O}_{2-y}\text{D}_y$

en donde, $1,0 \leq x \leq 1,2$, $0,7 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 0,3$, $0 \leq y < 0,2$, $0 < w \leq 0,3$, y $2 \leq x+a+b+w \leq 2,2$,

50 M es $\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{b2}$, en donde, $0 < b1+b2 \leq 0,3$,

A es Sr, y

D es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en S, N, F, Cl, Br, I y P.

55 5. El método de la reivindicación 4, en donde el precursor de metal de transición es $\text{Me}(\text{OH}_{1-x})_2$ ($0 \leq x \leq 0,5$), en donde, Me se expresa por Ni_aM_b en la Fórmula Química 1.

60 6. El método de la reivindicación 4, en donde la sinterización en el paso 1) es un tratamiento térmico por 20 a 30 horas a 700 a 900 °C.

7. El método de la reivindicación 4, en donde la sinterización en el paso 2) es un tratamiento térmico por 10 horas o menos a 100 a 700 °C.

65 8. El método de la reivindicación 4, en donde el precursor de fosfato es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot (3\text{H}_2\text{O})$, H_3PO_4 , y P_2O_5 .

9. Un electrodo positivo para una batería secundaria, en el que un colector de corriente está recubierto con una suspensión de material activo de electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5

10. Una batería secundaria de litio, que comprende:

el electrodo positivo para una batería secundaria de la reivindicación 9;

10

un electrodo negativo;

un separador colocado entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y un electrolito.

DIBUJOS

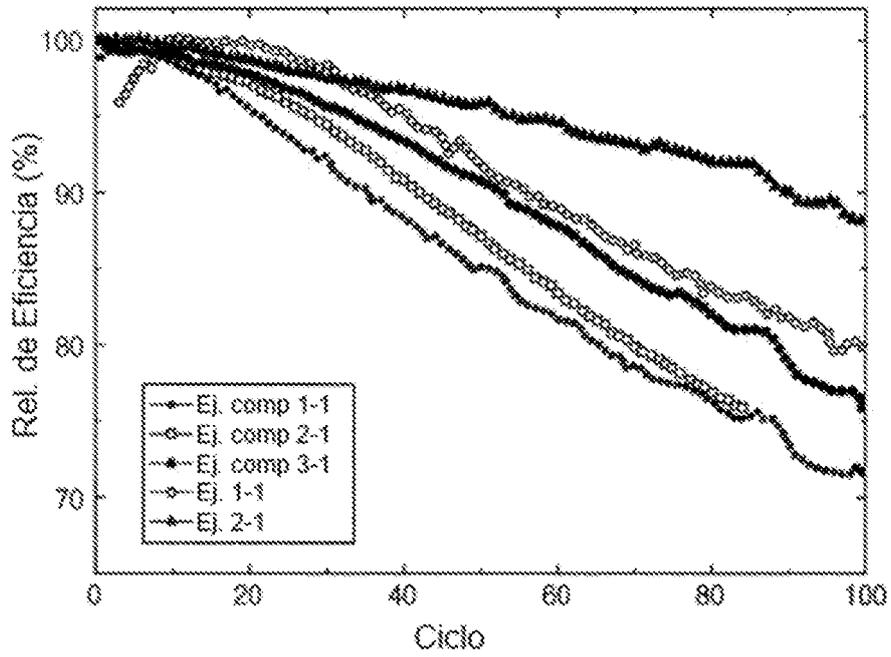


Figura 1