

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 812**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2020** **PCT/KR2020/010339**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2021** **WO21025464**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2020** **E 20850171 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2024** **EP 3984960**

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

30 Prioridad:

08.08.2019 KR 20190096996

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

17.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LHO, EUN SOL;
PARK, SANG MIN;
JUNG, WANG MO;
PARK, SUNG BIN;
KIM, SEUL KI y
WANG, WEN XIU

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 972 812 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de preparación para material activo de electrodo positivo para batería secundaria

5 **Campo técnico**

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

10 **Antecedentes de la técnica**

Recientemente, en respuesta a la rápida dispersión de dispositivos electrónicos que usan baterías, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, vehículos eléctricos y similares, la demanda de baterías secundarias que tienen un tamaño pequeño, un peso ligero y una capacidad relativamente alta está aumentando rápidamente. En particular, las baterías secundarias de litio se han encontrado en el foco de atención como fuente de potencia de accionamiento para dispositivos portátiles debido a que tienen un peso ligero y una alta densidad de energía. Por consiguiente, se han estado realizando continuamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de las baterías secundarias de litio.

Las baterías secundarias de litio generan energía eléctrica mediante reacciones de oxidación y reducción cuando se intercalan/desintercalan iones de litio en/a partir de un electrodo positivo y un electrodo negativo mientras una disolución de electrolito orgánico o una disolución de electrolito polimérico llena un espacio vacío entre un electrodo positivo y un electrodo negativo que consisten en materiales activos que establecen la intercalación y desintercalación de iones de litio.

Como materiales activos de electrodo positivo para baterías secundarias de litio, se han usado óxidos de litio-cobalto (LiCoO_2), óxidos de litio-níquel (LiNiO_2), óxidos de litio-manganeso (LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), compuestos de fosfato de hierro y litio (LiFePO_4) y similares. Entre los mismos, se han usado ampliamente óxidos de litio-cobalto (LiCoO_2) debido a que tienen una alta tensión de funcionamiento y excelentes características de capacidad y se aplican como materiales activos de electrodo positivo para funcionamiento a alta tensión. Sin embargo, LiCoO_2 tiene una limitación en el uso masivo como fuente de potencia en el campo de los vehículos eléctricos y similar debido a un aumento del precio de cobalto (Co) y un suministro inestable del mismo y, por tanto, ha surgido una necesidad de desarrollar materiales activos de electrodo positivo que puedan sustituir a LiCoO_2 .

Por consiguiente, se han desarrollado óxidos de metal de transición compuestos de litio basados en níquel-cobalto-manganeso (denominados simplemente a continuación en el presente documento "óxidos de metal de transición compuestos de litio basados en NCM"), en los que una del cobalto (Co) está sustituida por níquel (Ni) y manganeso (Mn). Recientemente, se ha llevado a cabo un estudio para aumentar la capacidad aumentando un contenido en Ni en los óxidos de metal de transición compuestos de litio basados en NCM. Sin embargo, los materiales activos de electrodo positivo ricos en níquel (Ni) que tienen un alto contenido en níquel provocan problemas tales como una degradación de la estabilidad térmica, un aumento de la resistencia provocado por un aumento de las reacciones secundarias durante una reacción electroquímica, y un aumento de la generación de gas.

Para compensar los problemas, se han llevado a cabo estudios sobre dopaje, recubrimiento y modificación de la estructura de superficie, pero existe una limitación en cuanto a la mejora con estas técnicas. Por consiguiente, se han realizado intentos de mejorar los problemas, tales como una degradación de la estabilidad térmica y un aumento de las reacciones secundarias y resistencia, minimizando una superficie de contacto de partículas secundarias mediante realización de sobrecocción al tiempo que se aumenta una temperatura de cocción en la preparación del material activo de electrodo positivo rico en níquel (Ni). Sin embargo, cuando el grado de sobrecocción no se ajusta de manera apropiada debido a una dificultad en el control de la sobrecocción realizada mientras se aumenta una temperatura de cocción, existe un problema de deterioro del rendimiento tal como una degradación de la eficiencia de carga/descarga, un aumento de la resistencia y similares.

El documento WO 2017/095133 A1 describe un material activo de cátodo que comprende: un núcleo que comprende óxido de metal compuesto de litio representado por $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_3\text{M}_2\text{O}_2$, una primera capa tratada en superficie, ubicada sobre la superficie del núcleo, que comprende óxido de litio representado por $\text{Li}_m\text{M}_4\text{O}_{(m+n)/2}$; y una segunda capa tratada en superficie, ubicada sobre el núcleo o la primera capa tratada en superficie, que comprende compuesto de litio representado por $\text{Li}_p\text{M}_5\text{O}_4$; en el que A, M1 a M5, a, x, y, z, w, m, n, p, q y r son tal como se definen en ese documento.

Park *et al.* han notificado la síntesis de cátodos de $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$ dopados con boro añadiendo B_2O_3 durante la litación del precursor de hidróxido (Adv. Energy Mater., 2018, 8, 1801202). Se notifica que el cátodo dopado con boro tiene una retención de capacidad un 15 % superior después de 100 ciclos a 55 °C con respecto a la de un cátodo sin dopar.

El documento EP 0 836 238 A1 describe una batería secundaria no acuosa que comprende un electrodo positivo y

un electrodo negativo, ambos de los cuales contienen un material capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, un electrolito no acuoso que contiene una sal de litio, y un separador, que tiene al menos una capa protectora sobre el electrodo negativo y/o el electrodo positivo.

5 Divulgación

Problema técnico

La presente invención se refiere a proporcionar un método de preparación de un material activo de electrodo positivo, un óxido de metal de transición compuesto de litio basado en NCM rico en níquel (Ni), en forma de una partícula individual realizando una sobrecoCCIÓN a una temperatura de coCCIÓN relativamente baja en vez de mientras se aumenta una temperatura de coCCIÓN.

Solución técnica

Un aspecto de la presente invención proporciona un método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, que incluye: proporcionar un precursor de material activo de electrodo positivo que contiene níquel, cobalto y manganeso y que tiene un contenido en níquel que representa el 60 % en mol o más de metales totales, en el que el precursor de material activo de electrodo positivo se representa mediante la fórmula química 1 tal como se describe a continuación; y formar un óxido de litio-metal de transición mezclando el precursor de material activo de electrodo positivo, un material de fuente de litio, un primer aditivo de coCCIÓN, un segundo aditivo de coCCIÓN y un tercer aditivo de coCCIÓN y realizando una coCCIÓN primaria, en el que el primer aditivo de coCCIÓN es un compuesto que contiene litio, el segundo aditivo de coCCIÓN es un compuesto que contiene ion carbonato y es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en BaCO_3 , NaCO_3 , MgCO_3 y CaCO_3 , y el tercer aditivo de coCCIÓN es un compuesto que contiene boro.

Efectos ventajosos

Según la presente invención, puede prepararse un material activo de electrodo positivo, un óxido de metal de transición compuesto de litio basado en NCM rico en níquel (Ni), en forma de una partícula individual realizando una sobrecoCCIÓN a una temperatura de coCCIÓN relativamente baja en vez de mientras se aumenta una temperatura de coCCIÓN como en casos convencionales. Según la presente invención, dado que la sobrecoCCIÓN se controla fácilmente, y se minimiza una superficie de contacto de partículas secundarias en el material activo de electrodo positivo preparado, puede potenciarse la estabilidad térmica, puede mejorarse la aparición de reacciones secundarias, y puede minimizarse el deterioro del rendimiento tal como una degradación de la eficiencia de carga/descarga, un aumento de la resistencia y similares.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) a escala ampliada de un material activo de electrodo positivo preparado según el ejemplo 1.

La figura 2 es una imagen de SEM a escala ampliada de un material activo de electrodo positivo preparado según el ejemplo 2.

La figura 3 es una imagen de SEM a escala ampliada de un material activo de electrodo positivo preparado según el ejemplo 3.

La figura 4 es una imagen de SEM a escala ampliada de un material activo de electrodo positivo preparado según el ejemplo comparativo 1.

La figura 5 es una imagen de SEM a escala ampliada de un material activo de electrodo positivo preparado según el ejemplo comparativo 2.

La figura 6 es una imagen de SEM a escala ampliada de un material activo de electrodo positivo preparado según el ejemplo comparativo 3.

La figura 7 es una imagen de SEM a escala ampliada de un material activo de electrodo positivo preparado según el ejemplo comparativo 4.

La figura 8 es una imagen de SEM a escala ampliada de un material activo de electrodo positivo preparado según el ejemplo comparativo 5.

Modos de la invención

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención en más detalle para facilitar una

comprensión de la presente invención. No debe interpretarse que los términos y palabras usados en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones estén limitados a significados habitualmente usados o significados en diccionarios y deben implementarse con significados y conceptos que sean compatibles con el alcance tecnológico de la presente invención basándose en el principio de que los inventores pueden definir de manera apropiada conceptos de términos con el fin de describir la invención de la mejor manera.

<Método de preparación de material activo de electrodo positivo>

La presente invención proporciona un método de preparación de un material activo de electrodo positivo, que incluye: proporcionar un precursor de material activo de electrodo positivo que contiene níquel, cobalto y manganeso y que tiene un contenido en níquel que representa el 60 % en mol o más de metales totales, en el que el precursor de material activo de electrodo positivo se representa mediante la fórmula química 1 tal como se describe a continuación; y formar un óxido de litio-metal de transición mezclando el precursor de material activo de electrodo positivo, un material de fuente de litio, un primer aditivo de cocción, un segundo aditivo de cocción que es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en BaCO_3 , NaCO_3 , MgCO_3 y CaCO_3 , y un tercer aditivo de cocción y realizando una cocción primaria, en el que el primer aditivo de cocción es un compuesto que contiene litio, el segundo aditivo de cocción es un compuesto que contiene ion carbonato, y el tercer aditivo de cocción es un compuesto que contiene boro.

Es más difícil preparar un óxido de metal de transición compuesto de litio basado en NCM rico en níquel (Ni) que tiene un alto contenido en Ni en forma de una partícula individual que un óxido de metal de transición compuesto de litio basado en NCM con Ni en baja concentración que tiene un contenido en Ni relativamente bajo. Esto se debe a que el crecimiento de partícula de Ni en alta concentración es más difícil que el de Ni en baja concentración y, aunque existe un método de realizar sobrecocción mientras se aumenta de manera más extrema la temperatura de cocción, esto permite un aumento de la aparición de mezclado de cationes de Ni en una capa de litio (Li) y la formación de una cantidad excesiva de una estructura de espinela o sal de roca en una superficie de una partícula individual, provocando que se empeore un deterioro del rendimiento tal como un aumento de la resistencia, una disminución de la eficiencia y similares.

Sin embargo, en la presente invención, dado que se usa una combinación específica de aditivos de cocción, es posible preparar un óxido de metal de transición compuesto de litio basado en NCM rico en Ni en forma de una partícula individual realizando una sobrecocción a una temperatura de cocción relativamente baja sin aumentar una temperatura de cocción. Además, según el método de preparación de la presente invención, dado que la sobrecocción se controla fácilmente, y se minimiza una superficie de contacto de partículas secundarias en el material activo de electrodo positivo preparado, es posible potenciar la estabilidad térmica, mejorar la aparición de reacciones secundarias y minimizar el deterioro del rendimiento tal como una degradación de la eficiencia de carga/descarga, un aumento de la resistencia y similares.

El método de preparación de un material activo de electrodo positivo se describirá en detalle para cada etapa.

En primer lugar, se proporciona un precursor de material activo de electrodo positivo, que contiene níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn) y tiene un contenido en Ni que representa el 60 % en mol o más de metales totales.

El precursor de material activo de electrodo positivo puede ser un compuesto rico en Ni que tiene un contenido en Ni que representa el 60 % en mol o más de metales totales, preferiblemente un contenido en Ni que representa el 70 % en mol o más, y más preferiblemente un contenido en Ni que representa el 80 % en mol o más. Cuando un contenido en Ni representa el 60 % en mol o más tal como se describió anteriormente, puede garantizarse una alta capacidad.

El precursor de material activo de electrodo positivo se representa mediante la siguiente fórmula química 1.

[Fórmula química 1]



En la fórmula química 1, M es uno o más elementos de metales seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, V, Ti, Zr, W, Sn y Nb, $0,6 \leq a < 1$, $a+b+c+d=1$, $0 < b \leq 0,4$, $0 < c \leq 0,3$ y $0 \leq d \leq 0,05$.

Como precursor de material activo de electrodo positivo, puede adquirirse y usarse un precursor de material activo de electrodo positivo comercialmente disponible, o puede prepararse el precursor de material activo de electrodo positivo mediante un método de preparación de un precursor de material activo de electrodo positivo bien conocido en la técnica.

Por ejemplo, el precursor de níquel-cobalto-manganeso puede prepararse sometiendo una disolución de metal de transición que contiene una materia prima que contiene níquel, una materia prima que contiene cobalto y una materia prima que contiene manganeso a una reacción de precipitación conjunta mediante adición de un agente de

formación de complejo que contiene catión amonio y un compuesto básico a la misma.

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

La materia prima que contiene cobalto puede ser un acetato, nitrato, sulfato, haluro, sulfuro, hidróxido, óxido u oxihidróxido que contienen cobalto y puede ser específicamente Co(OH)_2 , CoOOH , $\text{Co(OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoSO_4 , $\text{Co(SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o una combinación de los mismos, pero la presente invención no se limita a lo mismo.

La materia prima que contiene manganeso puede ser, por ejemplo, un acetato, nitrato, sulfato, haluro, sulfuro, hidróxido, óxido, oxihidróxido que contienen manganeso o una combinación de los mismos y puede ser específicamente un óxido de manganeso tal como Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 o similares, una sal de manganeso tal como MnCO_3 , $\text{Mn(NO}_3)_2$, MnSO_4 , acetato de manganeso, sales de dicarboxilato de manganeso, citrato de manganeso, o una sal de ácido graso de manganeso, oxihidróxido de manganeso, cloruro manganeso o una combinación de los mismos, pero la presente invención no se limita a lo mismo.

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

El agente de formación de complejo que contiene catión 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 la presente invención no se limita a lo mismo. Mientras tanto, el agente de formación de complejo que contiene catión amonio puede usarse en forma de una disolución acuosa y, en este caso, puede usarse como disolvente agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (específicamente, alcohol, etc.) que puede mezclarse de manera uniforme con agua.

El compuesto básico puede ser un hidróxido de un metal alcalino o metal alcalinotérreo, tal como NaOH , KOH , Ca(OH)_2 o similares, un hidrato del mismo, o una combinación de los mismos. El compuesto básico también puede usarse en forma de una disolución acuosa y, en este caso, puede usarse como disolvente agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (específicamente, alcohol, etc.) que puede mezclarse de manera uniforme con agua.

El compuesto básico se añade para ajustar el pH de una disolución de reacción y puede añadirse de modo que el pH de una disolución de metal oscila desde 11 hasta 13.

Mientras tanto, la reacción de precipitación conjunta puede realizarse a de 40 °C a 70 °C bajo una atmósfera inerte tal como una atmósfera de nitrógeno o argón.

Mediante el procedimiento anteriormente descrito, se producen partículas de hidróxido de níquel-cobalto-manganeso y se precipitan en una disolución de reacción. Las partículas de hidróxido de níquel-cobalto-manganeso precipitadas pueden separarse mediante un método convencional y secarse para obtener un precursor de níquel-cobalto-manganeso.

A continuación, se forma un óxido de litio-metal de transición mezclando el precursor de material activo de electrodo positivo, un material de fuente de litio, un primer aditivo de cocción, un segundo aditivo de cocción y un tercer aditivo de cocción y realizar una cocción primaria.

El material de fuente de litio puede ser un sulfato, nitrato, acetato, carbonato, oxalato, citrato, haluro, hidróxido u oxihidróxido que contienen litio y no está particularmente limitado siempre que pueda disolverse en agua. Específicamente, el material de fuente de litio puede ser Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3COOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi , $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ o similares, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos.

El precursor de material activo de electrodo positivo y el material de fuente de litio pueden mezclarse de modo que una razón molar (Li/Me) de litio (Li) del material de fuente de litio y el metal (Me) del precursor de material activo de electrodo positivo es de 1,0 a 1,3, y más preferiblemente de 1,05 a 1,15.

El primer aditivo de cocción es un compuesto que contiene litio. Específicamente, el primer aditivo de cocción puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiOH , Li_2CO_3 , Li_2O y LiF y más preferiblemente es LiOH o LiF .

El segundo aditivo de cocción es un compuesto que contiene ion carbonato. Específicamente, el segundo aditivo de cocción es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en BaCO_3 , NaCO_3 , MgCO_3 y CaCO_3 y más preferiblemente es MgCO_3 o CaCO_3 .

- 5 El tercer aditivo de cocción es un compuesto que contiene boro. Específicamente, el tercer aditivo de cocción puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B_2O_3 y H_3BO_3 y más preferiblemente es B_2O_3 .

10 El primer aditivo de cocción, el segundo aditivo de cocción y el tercer aditivo de cocción pueden estar incluidos en una cantidad de 30 a 60 partes en peso, de 10 a 40 partes en peso y de 10 a 40 partes en peso, respectivamente, con respecto a un contenido total (100 partes en peso) del primer, segundo y tercer aditivos de cocción. Más preferiblemente, el primer aditivo de cocción, el segundo aditivo de cocción y el tercer aditivo de cocción están incluidos en una cantidad de 40 a 60 partes en peso, de 10 a 30 partes en peso y de 20 a 40 partes en peso, respectivamente.

- 15 El contenido total del primer, segundo y tercer aditivos de cocción puede estar en un intervalo de 0,5 a 15 partes en peso, preferiblemente de 1 a 10 partes en peso y más preferiblemente de 3 a 8 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del precursor de material activo de electrodo positivo.

20 Cuando el contenido total y la razón de contenido del primer, segundo y tercer aditivos de cocción satisfacen los intervalos anteriormente descritos, puede prepararse un óxido de metal de transición compuesto de litio basado en NCM rico en Ni en forma de una partícula individual incluso a una temperatura relativamente baja reduciendo eficazmente una temperatura de sobrecocción.

- 25 Una temperatura para la cocción primaria puede ser de 650 °C a 850 °C, preferiblemente de 680 °C a 830 °C y más preferiblemente de 700 °C a 800 °C. En la presente invención, dado que se usa una combinación específica de aditivos de cocción, que es capaz de reducir una temperatura de sobrecocción, puede prepararse un óxido de metal de transición compuesto de litio basado en NCM rico en Ni en forma de una partícula individual a una temperatura de cocción relativamente baja.

- 30 La cocción puede realizarse bajo una atmósfera de aire o de oxígeno (O_2).

Como resultado, el óxido de litio-metal de transición puede formarse en forma de una partícula individual. Preferiblemente, el óxido de litio-metal de transición está en forma de una partícula individual que tiene un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 1 a 8 μm , más preferiblemente de 2 a 6 μm e incluso más preferiblemente de 3 a 5 μm .

35 En la presente invención, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede definirse como un diámetro de partícula correspondiente al 50 % del volumen acumulativo en una curva de distribución de diámetro de partícula. El diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede medirse usando, por ejemplo, un método de difracción por láser. Por ejemplo, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) del material activo de electrodo positivo puede medirse dispersando partículas de material activo de electrodo positivo en un medio de dispersión, introduciendo la dispersión en un analizador de tamaño de partícula por difracción de láser comercialmente disponible (por ejemplo, Microtrac MT 3000), irradiando la misma con ondas de ultrasonidos a una frecuencia de aproximadamente 28 kHz y una salida de 40 W, y después calculando un diámetro de partícula promedio (D_{50}) correspondiente al 50 % del volumen acumulativo en el analizador.

40 Cuando el óxido de metal de transición compuesto de litio satisface la forma de una partícula individual que consiste en una partícula primaria, puede potenciarse la estabilidad térmica y puede mejorarse la aparición de reacciones secundarias. En la presente invención, una "partícula primaria" significa una estructura primaria en forma de una partícula individual, y una "partícula secundaria" significa una estructura secundaria, es decir, un aglomerado formado mediante aglomeración de partículas primarias debido a un enlace físico o químico entre partículas primarias sin un procedimiento de aglomerar o ensamblar de manera intencionada partículas primarias constituyendo una partícula secundaria.

- 50 A continuación, después de la cocción primaria, puede incluirse además una etapa de pulverizar y aclarar el óxido de litio-metal de transición y después realizar una cocción secundaria a de 600 °C a 750 °C.

La etapa de pulverización y aclarado no está particularmente limitada y puede realizarse mediante un método bien conocido en la técnica dentro del intervalo de no deteriorar el rendimiento.

60 Específicamente, la etapa de aclarado puede realizarse, por ejemplo, introduciendo el óxido de metal de transición compuesto de litio en un líquido de aclarado tal como agua destilada o agua corriente y realizando agitación. En este caso, una temperatura del líquido de aclarado usado en la etapa de aclarado puede ser de 1 °C a 80 °C y preferiblemente de 5 °C a 50 °C, y un tiempo de aclarado puede ser de 3 minutos a 60 minutos y preferiblemente de 5 minutos a 40 minutos. Cuando la temperatura y el tiempo de aclarado satisfacen los intervalos anteriormente descritos, pueden retirarse eficazmente subproductos de litio.

La etapa de aclarado puede realizarse mezclando el líquido de aclarado y el óxido de metal de transición compuesto de litio a de 100:20 a 100:300 partes en peso, preferiblemente de 100:50 a 100:200 partes en peso y más preferiblemente de 100:60 a 100:180 partes en peso. Cuando la razón de mezclado del líquido de aclarado y el óxido de metal de transición compuesto de litio satisface el intervalo anteriormente descrito, es posible reducir los defectos de superficie del óxido de metal de transición compuesto de litio al tiempo que se retiran eficazmente subproductos de litio.

La cocción secundaria puede realizarse para mejorar los defectos de superficie provocados por el aclarado realizarse a de 600 °C a 750 °C y preferiblemente de 650 °C a 750 °C. El tratamiento de superficie a lo largo de la cocción secundaria es eficaz para controlar la reactividad de la superficie del material activo de electrodo positivo y potenciar la conductividad iónica.

<Electrodo positivo y batería secundaria de litio>

Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria y una batería secundaria de litio, que incluyen el material activo de electrodo positivo anteriormente descrito.

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

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

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

El material conductor se usa para conferir conductividad al electrodo, y puede usarse sin limitación cualquier material conductor que no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad electrónica. Los ejemplos específicos del material conductor incluyen: grafito tal como grafito natural, grafito artificial o similares; un material basado en carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, fibra de carbono o similares; un polvo de metal o fibra de metal que contiene cobre, níquel, aluminio, plata o similares; una fibra corta conductora tal como óxido de cinc, titanato de potasio o similares; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio o similar; y un polímero conductor tal como un derivado de polifenileno o similar, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. El material conductor puede incluirse a del 1 al 30 % en peso con respecto al peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El aglutinante sirve para mejorar la cohesión entre partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente de electrodo positivo. Los ejemplos específicos del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, caucho de etileno-propileno-monómero de dieno (caucho de EPDM), un EPDM sulfonatado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de flúor y diversos copolímeros de los mismos, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse a del 1 al 30 % en peso con respecto al peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El electrodo positivo puede fabricarse mediante un método convencional de fabricación de un electrodo positivo, excepto porque se usa el material activo de electrodo positivo anteriormente descrito. Específicamente, el electrodo positivo puede fabricarse aplicando una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo, que incluye el material activo de electrodo positivo anteriormente descrito y, opcionalmente, un aglutinante y un material conductor, sobre un colector de corriente de electrodo positivo, seguido por secado y laminación. En este caso, los tipos y contenidos del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor se han descrito anteriormente.

Un disolvente puede ser un disolvente usado generalmente en la técnica, y los ejemplos del disolvente incluyen dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, agua y similares, que pueden

usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. El disolvente se usa en una cantidad justo suficiente para disolver o dispersar el material activo de electrodo positivo, el material conductor y el aglutinante y para tener una viscosidad capaz de lograr una uniformidad de grosor excelente tras la aplicación posterior para fabricar el electrodo positivo teniendo en cuenta un grosor de una suspensión espesa aplicada y un rendimiento de fabricación.

5 Según otro método, el electrodo positivo puede fabricarse laminando, sobre un colector de corriente de electrodo positivo, una película obtenida colando la composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre un soporte independiente y retirándola del soporte.

10 Todavía otro aspecto de la presente invención proporciona un dispositivo electroquímico que incluye el electrodo positivo anteriormente descrito. El dispositivo electroquímico puede ser específicamente una batería, un condensador o similares y más específicamente una batería secundaria de litio.

15 La batería secundaria de litio incluye específicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto para estar enfrentado al electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito. El electrodo positivo se ha descrito anteriormente. Adicionalmente, la batería secundaria de litio puede incluir opcionalmente además: un recipiente de batería que alberga un conjunto de electrodos que incluye el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador; y un elemento de sellado que sella el recipiente de batería.

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

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

35 La capa de material activo de electrodo negativo incluye un material activo de electrodo negativo y, opcionalmente, un aglutinante y un material conductor. Por ejemplo, la capa de material activo de electrodo negativo puede formarse aplicando, sobre un colector de corriente de electrodo negativo, una composición para formar un electrodo negativo, que incluye un material activo de electrodo negativo y, opcionalmente, un aglutinante y un material conductor, y después secando la misma, o laminando, sobre un colector de corriente de electrodo negativo, una película obtenida colando la composición para formar un electrodo negativo sobre un soporte independiente y retirándola del soporte.

40 Como material activo de electrodo negativo, puede usarse un compuesto que permite la intercalación y desintercalación reversible de litio. Los ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo incluyen: un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizado, carbono amorfo o similares; un compuesto metálico capaz de formar aleaciones con litio, tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, En, Mg, Ga, Cd, una aleación de Si, una aleación de Sn, una aleación de Al o similares; un óxido de metal capaz de dopar y desdopar litio, tal como SiO_2 ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , óxido de vanadio u óxido de litio-vanadio; y 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, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. Además, puede usarse una película delgada de metal de litio como material activo de electrodo negativo. Adicionalmente, como material de carbono, puede usarse tanto carbono de baja cristalinidad como carbono de alta cristalinidad. Los ejemplos representativos del carbono de baja cristalinidad incluyen carbono blando y carbono duro, y los ejemplos representativos del carbono de alta cristalinidad incluyen grafito artificial o grafito natural amorfo, laminar, en escamas, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono basado en brea mesofásica, microperlas de mesocarbono, breas mesofásicas y carbono calcinado a alta temperatura tal como coque derivados de petróleo o de brea de alquitrán de hulla, y similares.

55 Además, el aglutinante y el material conductor son los mismos que los descritos en el electrodo positivo.

60 Mientras tanto, en la batería secundaria de litio, el separador sirve para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporcionar un paso para la migración de iones de litio. Como separador, puede usarse sin ninguna limitación particular cualquier separador que se usa normalmente en una batería secundaria de litio, y en particular, se prefiere un separador que muestra una baja resistencia frente a la migración de iones de electrolito y tiene una excelente capacidad de impregnación de electrolito. Específicamente, puede usarse una película de polímero porosa, por ejemplo, una película de polímero porosa realizada 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, un copolímero de etileno/metacrilato o similares o una estructura apilada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no

tejido realizado de fibra de vidrio de alto punto de fusión, fibra de poli(tereftalato de etileno) o similares. Además, para garantizar la resistencia al calor o resistencia mecánica, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o material polimérico y está opcionalmente en una estructura de una única capa o de múltiples capas.

Además, como electrolito usado en la presente invención, puede usarse un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito sólido inorgánico, un electrolito inorgánico de tipo fundido o similar, que puede usarse en la fabricación de la batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a lo mismo.

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

Como disolvente orgánico, puede usarse sin limitación particular cualquier disolvente que pueda funcionar como medio a través del cual pueden migrar iones que participan en una reacción electroquímica de la batería. Específicamente, el disolvente orgánico puede ser: un disolvente basado en éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona o similares; un disolvente basado en éter tal como dibutil éter, tetrahidrofurano o similares; un disolvente basado en cetona tal como ciclohexanona o similares; un disolvente basado en hidrocarburo aromático tal como benceno, fluorobenceno o similares; un disolvente basado en carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metilo y etilo (MEC), carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) o similares; un disolvente basado en alcohol tal como alcohol etílico, alcohol isopropílico o similares; un nitrilo tal como R-CN (R es un grupo hidrocarbonado C₂-C₂₀ con una estructura lineal, ramificada o cíclica y puede incluir un anillo aromático unido con enlace doble o un enlace éter) o similares; una amida tal como dimetilformamida o similares; dioxolano tal como 1,3-dioxolano o similares; o sulfolano. Entre los de la lista anterior, se prefiere el disolvente basado en carbonato, y se prefiere más una mezcla de un compuesto basado en carbonato cíclico con alta conductividad iónica y alta permitividad (por ejemplo, EC, PC, etc.) y un compuesto basado en carbonato lineal con baja viscosidad (por ejemplo, EMC, DMC, DEC, etc.), que puede aumentar el rendimiento de carga/descarga de la batería. En este caso, cuando se usa una mezcla obtenida mezclando el compuesto basado en carbonato cíclico y el compuesto basado en carbonato lineal en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, puede mostrarse un rendimiento de electrolito excelente.

Como sal de litio, puede usarse sin limitación particular cualquier compuesto que pueda proporcionar iones de litio usados en una batería secundaria de litio. Específicamente, como sal de litio, puede usarse LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(C₂F₅SO₃)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiCl, LiI, LiB(C₂O₄)₂ o similares. La sal de litio se usa preferiblemente a una concentración de 0,1 a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está dentro del intervalo anteriormente descrito, el electrolito tiene niveles apropiados de conductividad y viscosidad, y, por tanto, puede mostrarse un rendimiento de electrolito excelente, y los iones de litio pueden migrar eficazmente.

Además de los componentes de electrolito anteriormente descritos, el electrolito puede incluir además al menos un aditivo seleccionado de un compuesto basado en carbonato de haloalquileo tal como carbonato de difluoroetileno y similares, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexametilfosfórica, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, un colorante de quinona-imina, una oxazolidinona sustituida en N, una imidazolidina sustituida en N,N, un dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio y similares, con el propósito de mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir una reducción de la capacidad de batería, mejorar la capacidad de descarga de la batería o similares. En este caso, el aditivo puede incluirse a del 0,1 al 5 % en peso con respecto al peso total del electrolito.

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

Por consiguiente, aún otro aspecto de la presente invención proporciona un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un paquete de batería que incluye el módulo de batería.

El módulo de batería o el paquete de batería puede usarse como fuente de potencia para uno o más dispositivos de tamaño medio a grande seleccionados de una herramienta eléctrica; vehículos eléctricos (EV), vehículos eléctricos híbridos y vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV); y un sistema para almacenar potencia eléctrica.

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

Ejemplo 1

Se añadió LiOH como fuente de litio a $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}(\text{OH})_2$ como precursor de material activo de electrodo positivo de modo que una razón molar de Li/metall (Ni, Co, y Mn) era de 1,05, y se añadieron a lo mismo 2 partes en peso de LiOH como primer aditivo de cocción, 1 parte en peso de MgCO_3 como segundo aditivo de cocción y 2 partes en peso de B_2O_3 como tercer aditivo de cocción de modo que el contenido total de aditivos de cocción era de 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del precursor de material activo de electrodo positivo y después se mezcló. Para el tratamiento térmico, se introdujo el polvo mixto en un crisol de alúmina. Después de eso, se realizó la cocción a 800 °C bajo una atmósfera de oxígeno durante 20 horas para preparar un óxido de litio-metal de transición. Posteriormente, se pulverizó el óxido de litio-metal de transición, se aclaró y se secó para obtener polvo, y se sometió el polvo obtenido a tratamiento térmico a 700 °C bajo una atmósfera de aire para obtener un material activo de electrodo positivo en forma de una partícula individual.

Ejemplo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 2 partes en peso de LiF como primer aditivo de cocción, 1 parte en peso de CaCO_3 como segundo aditivo de cocción y 2 partes en peso de H_3BO_3 como tercer aditivo de cocción de modo que el contenido total de aditivos de cocción era de 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un precursor de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo 3

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 3 partes en peso de LiOH como primer aditivo de cocción, 1 parte en peso de MgCO_3 como segundo aditivo de cocción y 1 parte en peso de B_2O_3 como tercer aditivo de cocción de modo que el contenido total de aditivos de cocción era de 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un precursor de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque sólo se añadió LiOH (primer aditivo de cocción) como aditivo de cocción en una cantidad de 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un precursor de material activo de electrodo positivo (no se añadieron el segundo y tercer aditivos de cocción).

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque sólo se añadió MgCO_3 (segundo aditivo de cocción) como aditivo de cocción en una cantidad de 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un precursor de material activo de electrodo positivo (no se añadieron el primer y tercer aditivos de cocción).

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque sólo se añadió B_2O_3 (tercer aditivo de cocción) como aditivo de cocción en una cantidad de 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un precursor de material activo de electrodo positivo (no se añadieron el primer y segundo aditivos de cocción).

Ejemplo comparativo 4

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron LiOH (primer aditivo de cocción) y B_2O_3 (tercer aditivo de cocción) como aditivos de cocción, cada uno en una cantidad de 2,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un precursor de material activo de electrodo positivo (no se añadió un segundo aditivo de cocción).

Ejemplo comparativo 5

Se preparó un material activo de electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque no se añadieron el primer, segundo y tercer aditivos de cocción, y se realizó la cocción a 900 °C bajo una atmósfera de oxígeno durante 20 horas para preparar un óxido de litio-metal de transición.

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

Se observaron los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 5 mientras ampliaban usando un microscopio electrónico de barrido (SEM), y en las figuras 1 a 8 se muestran imágenes de SEM a escala ampliada de los mismos.

Haciendo referencia a las figuras 1 a 3, puede observarse que los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 de la presente invención se formaron con una estructura de partículas primarias en forma de una partícula individual. Por otro lado, haciendo referencia a las figuras 4 a 7, puede observarse que los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos comparativos 1 a 4 se formaron en forma de una partícula secundaria formada mediante aglomeración de partículas primarias. Aunque los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se prepararon en las mismas condiciones de temperatura y tiempo de cocción, los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 a 4 se prepararon en forma de una partícula secundaria, y los materiales activos de electrodo positivo de los ejemplos 1 a 3, en los que se usó una combinación específica de aditivos de cocción de la presente invención, se prepararon en forma de una partícula individual. En el caso del ejemplo comparativo 5, dado que el material activo de electrodo positivo se preparó a una alta temperatura de cocción de 900 °C, se formó en forma de una partícula individual pero mostró características de resistencia sustancialmente degradadas tal como se muestra en el ejemplo experimental 4 a continuación.

[Ejemplo experimental 2: medición de la generación de gas tras el almacenamiento a alta temperatura]

Se mezclaron cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4, negro de carbono como material conductor, y PVDF como aglutinante en una razón en peso de 96:2:2 en un disolvente de N-metilpirrolidona para preparar una mezcla de electrodo positivo (viscosidad: 5.000 mPa·s), y se aplicó la mezcla de electrodo positivo sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio, se secó a 130 °C y se laminó para fabricar un electrodo positivo.

Como electrodo negativo, se usó metal de litio.

Se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo fabricado y el electrodo negativo para fabricar un conjunto de electrodos. Después, se ubicó el conjunto de electrodos en una carcasa y se inyectó una disolución de electrolito en la carcasa para fabricar una batería secundaria de litio. En este caso, la disolución de electrolito se preparó disolviendo hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) 1,0 M en un disolvente orgánico que contenía carbonato de etileno, carbonato de etilo y metilo y carbonato de dietilo (EC/EMC/DEC razón de mezclado volumétrica = 3/4/3).

Se cargó cada batería secundaria de litio fabricada (semicelda) en el modo de CC/CV de 0,2 C hasta que se alcanzaron 4,25 V (corriente final: 1/20 C). Después de la carga, se desensamblaron las celdas para obtener dos electrodos positivos cargados y dos separadores de polietileno, se apilaron de manera alternante los electrodos positivos y separadores de polietileno obtenidos sobre una placa inferior de una celda de tipo botón, y se inyectó una disolución de electrolito, ensamblando de ese modo de nuevo una celda de tipo botón. Después de eso, se almacenó la celda resultante a 70 °C durante 2 semanas y se midió el gas generado mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). Los resultados de lo mismo se muestran en la siguiente tabla 1.

[Tabla 1]

	Cantidad de generación de gas tras almacenamiento a alta temperatura (μl/g)
Ejemplo 1	1806
Ejemplo 2	2101
Ejemplo 3	1786
Ejemplo comparativo 1	3505
Ejemplo comparativo 2	3787
Ejemplo comparativo 3	3022
Ejemplo comparativo 4	2916

Haciendo referencia a la tabla 1, puede observarse que los ejemplos 1 a 3 que usaron los materiales activos de electrodo positivo en forma de una partícula individual mostraron cantidades de generación de gas sustancialmente bajas tras almacenamiento a alta temperatura en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 4 que usaron los materiales activos de electrodo positivo en forma de una partícula secundaria.

[Ejemplo experimental 3: características de vida útil]

Se fabricó una batería secundaria de litio (celda completa) usando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 5. Se fabricó la batería secundaria de litio

(celda completa) de la misma manera que en el ejemplo experimental 2 excepto porque se fabricó un electrodo negativo mezclando grafito como material activo de electrodo negativo, negro de carbono como material conductor, y PVDF como aglutinante en una razón en peso de 96:2:2 en un disolvente de N-metilpirrolidona para preparar una mezcla de electrodo negativo, aplicando la mezcla de electrodo negativo sobre una superficie de un colector de corriente de cobre, seguido por secado a 130 °C y laminación.

Se cargó la batería secundaria de litio fabricada (celda completa) a 45 °C en el modo de CC/CV de 0,2 C hasta que se alcanzaron 4,2 V y se descargó en el modo de CC de 0,2 C. Después de eso, se cargó la celda a 45 °C en el modo de CC/CV de 0,7 C hasta que se alcanzaron 4,2 V y se descargó a una corriente constante de 0,5 C hasta que se alcanzaron 3 V, y se midió una tasa de retención de capacidad cuando se habían realizado 300 ciclos de la carga y descarga. Los resultados de lo mismo se muestran en la siguiente tabla 2.

[Tabla 2]

	Tasa de retención de capacidad (%) (en el ciclo 300)
Ejemplo 1	85,6
Ejemplo 2	83,4
Ejemplo 3	85,1
Ejemplo comparativo 1	60,2
Ejemplo comparativo 2	69,3
Ejemplo comparativo 3	72,1
Ejemplo comparativo 4	76,1
Ejemplo comparativo 5	82,6

Haciendo referencia a la tabla 2, puede observarse que los ejemplos 1 a 3 que usaron los materiales activos de electrodo positivo en forma de una partícula individual mostraron características de vida útil sustancialmente mejoradas en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 4 que usaron los materiales activos de electrodo positivo en forma de una partícula secundaria. Además, puede observarse que los ejemplos 1 a 3 mostraron características de vida útil mejoradas en comparación con el ejemplo comparativo 5 en el que se realizó una cocción a una alta temperatura sin ningún aditivo de cocción.

[Ejemplo experimental 4: resultado de medición de resistencia]

La batería secundaria de litio (semicelda de tipo botón) fabricada usando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo preparados en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 5 como en el ejemplo experimental 2 se descargó al 10 % de SoC y 1 C, y se midió la resistencia a temperatura ambiente durante 10 segundos. Los resultados de lo mismo se muestran en la siguiente tabla 3.

[Tabla 3]

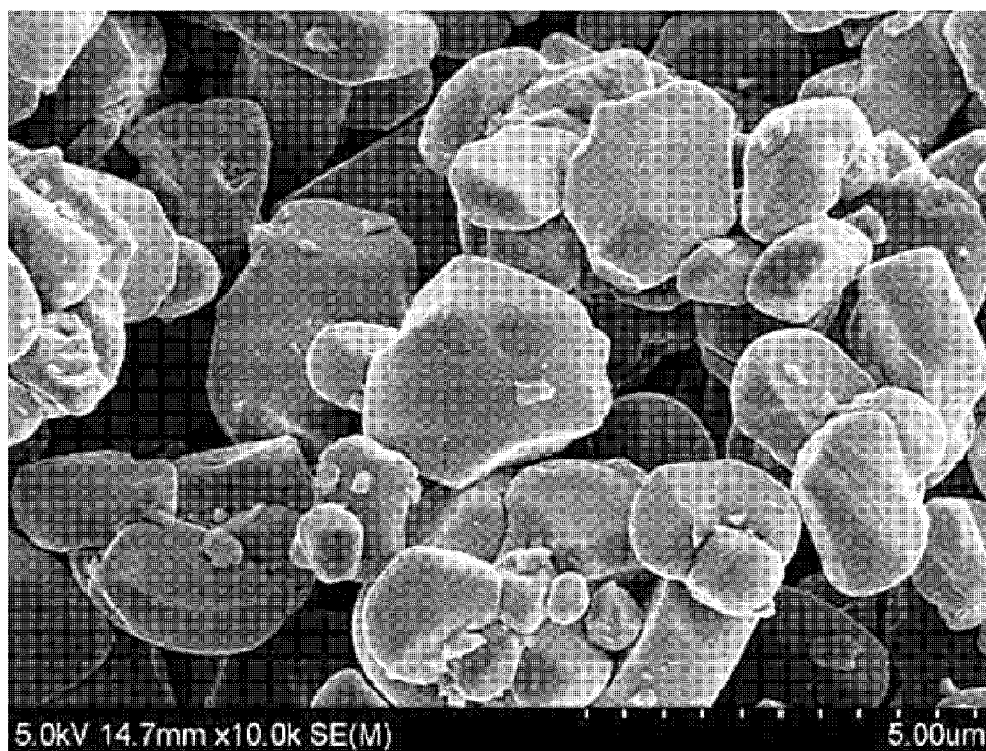
	Resistencia (Ohm) (a SoC10)
Ejemplo 1	26,7
Ejemplo comparativo 5	32,5

Haciendo referencia a la tabla 3, puede observarse que el ejemplo comparativo 5, en el que se realizó una cocción a una alta temperatura sin ningún aditivo de cocción, mostró una resistencia sustancialmente alta en comparación con el ejemplo 1.

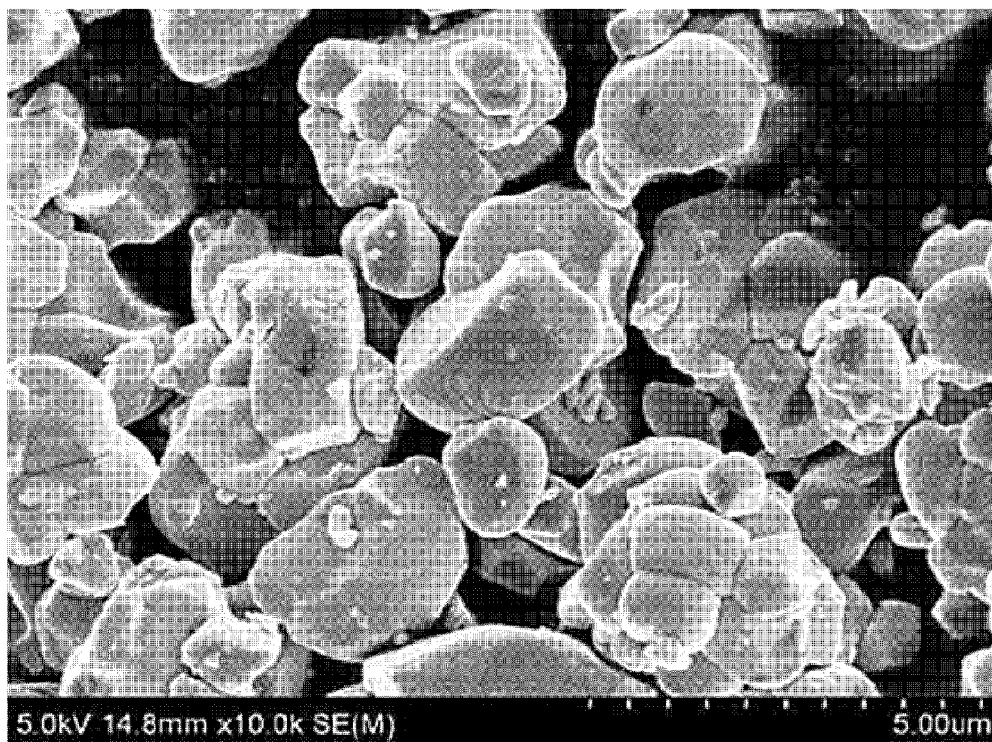
REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, comprendiendo el método:
 - proporcionar un precursor de material activo de electrodo positivo que contiene níquel, cobalto y manganeso y que tiene un contenido en níquel que representa el 60 % en mol o más de metales totales, en el que el precursor de material activo de electrodo positivo está representado por $[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d](\text{OH})_2$ donde M es uno o más elementos de metales seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, V, Ti, Zr, W, Sn y Nb, $0,6 \leq a < 1$, $a+b+c+d=1$, $0 < b \leq 0,4$, $0 < c \leq 0,3$ y $0 \leq d \leq 0,05$; y
 - formar un óxido de litio-metal de transición mezclando el precursor de material activo de electrodo positivo, un material de fuente de litio, un primer aditivo de cocción, un segundo aditivo de cocción y un tercer aditivo de cocción y realizar una cocción primaria,
 - en el que el primer aditivo de cocción es un compuesto que contiene litio,
 - el segundo aditivo de cocción es un compuesto que contiene ion carbonato y es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en BaCO_3 , NaCO_3 , MgCO_3 y CaCO_3 , y
 - el tercer aditivo de cocción es un compuesto que contiene boro.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el primer aditivo de cocción es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiOH , Li_2CO_3 , Li_2O y LiF .
3. Método según la reivindicación 1, en el que el tercer aditivo de cocción es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en B_2O_3 y H_3BO_3 .
4. Método según la reivindicación 1, en el que la cocción primaria se realiza a de 650 °C a 850 °C.
5. Método según la reivindicación 1, en el que el óxido de litio-metal de transición se forma en forma de una partícula individual.
6. Método según la reivindicación 1, en el que el primer aditivo de cocción, el segundo aditivo de cocción y el tercer aditivo de cocción están incluidos en una cantidad de 30 a 60 partes en peso, de 10 a 40 partes en peso y de 10 a 40 partes en peso, respectivamente, con respecto a un contenido total de 100 partes en peso del primer, segundo y tercer aditivos de cocción.
7. Método según la reivindicación 1, en el que un contenido total del primer, segundo y tercer aditivos de cocción está en un intervalo de 0,5 a 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del precursor de material activo de electrodo positivo.
8. Método según la reivindicación 1, que comprende además, tras la cocción primaria, pulverizar y aclarar el óxido de litio-metal de transición y después realizar una cocción secundaria a de 600 °C a 750 °C.
9. Método según la reivindicación 1, en el que el precursor de material activo de electrodo positivo tiene un contenido en níquel que representa el 80 % en mol o más de metales totales.

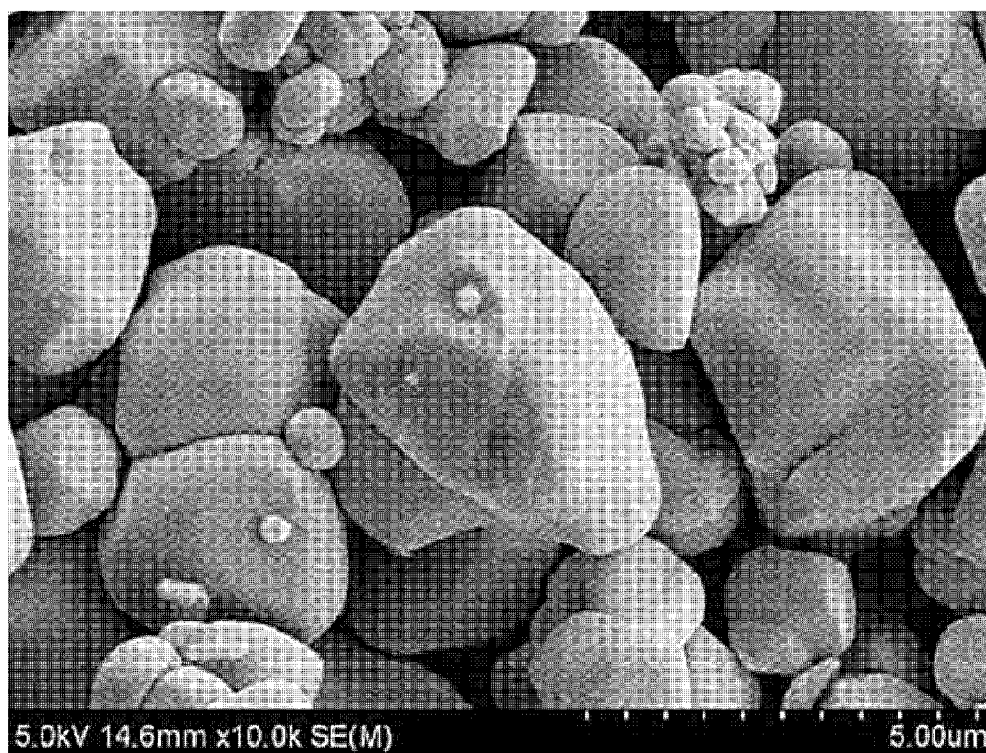
[FIG. 1]



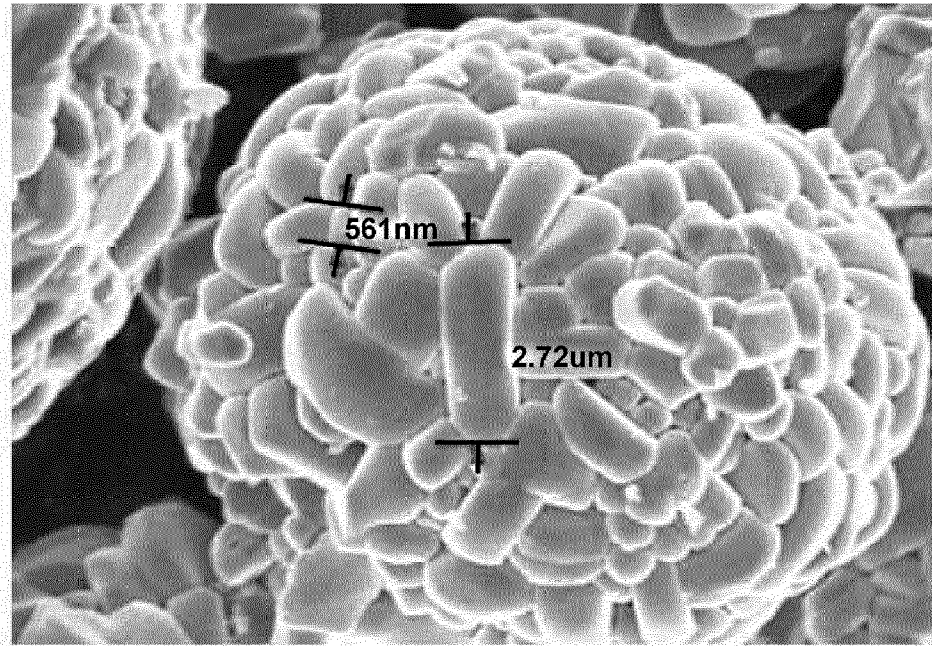
[FIG. 2]



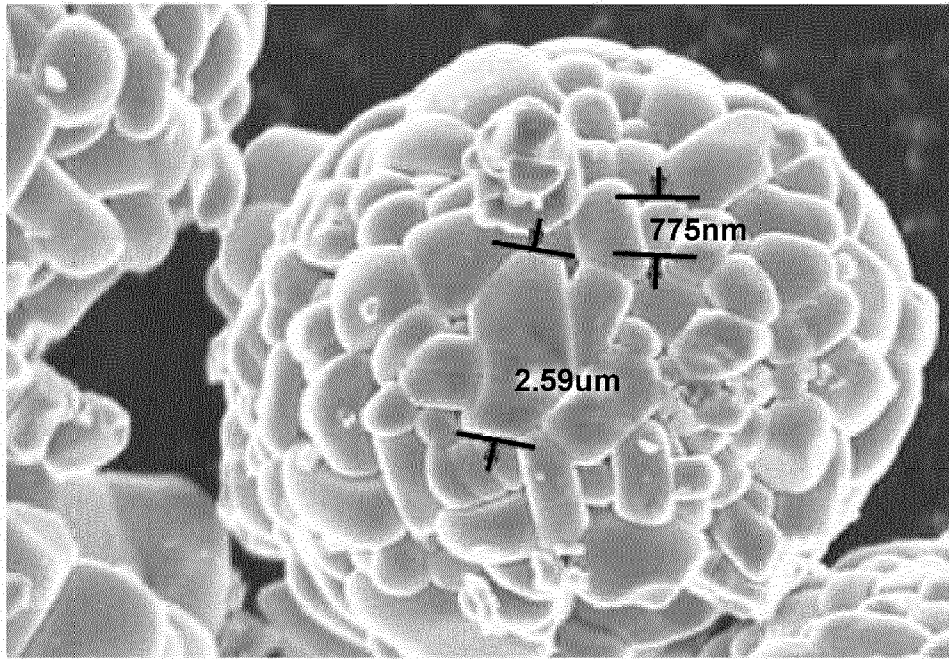
[FIG. 3]



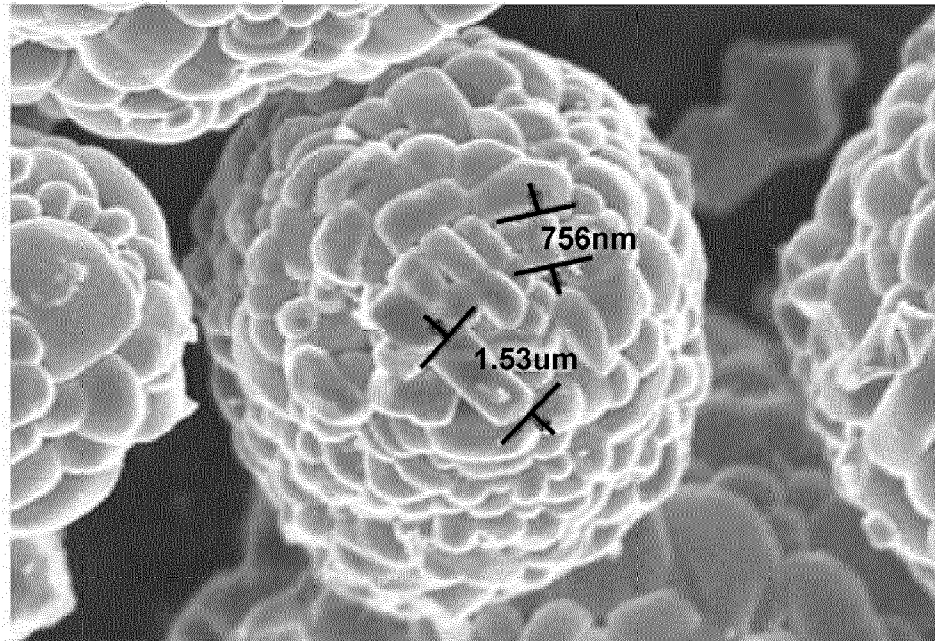
[FIG. 4]



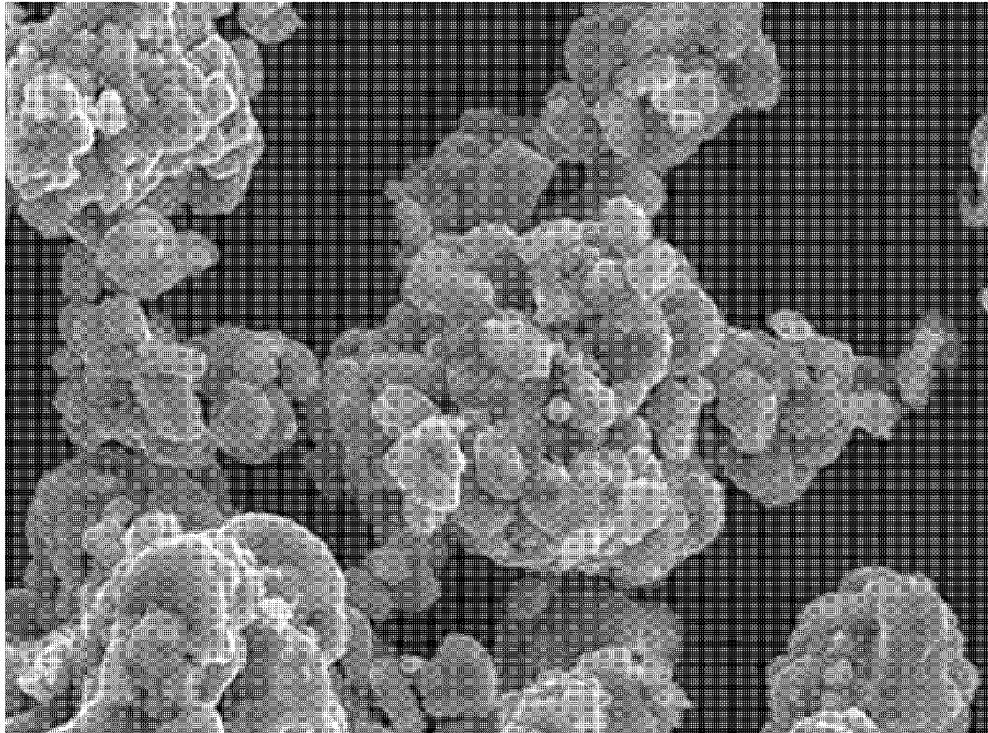
[FIG. 5]



[FIG. 6]



[FIG. 7]



[FIG. 8]

