

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 649**

51 Int. Cl.:

**C01G 53/00** (2015.01)

**H01M 4/00** (2006.01)

**H01M 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2016 PCT/KR2016/014004**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.06.2017 WO17095153**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2016 E 16871049 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2025 EP 3386015**

54 Título: **Material activo de cátodo para batería secundaria y batería secundaria que lo contiene**

30 Prioridad:

**30.11.2015 KR 20150168679**

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

**16.06.2025**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PARK, BYUNG CHUN;  
JUNG, WANG MO;  
KANG, SEONG HOON;  
SHIN, JU KYUNG;  
PARK, SANG MIN y  
LEE, SANG WOOK**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

**ES 3 027 649 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Material activo de cátodo para batería secundaria y batería secundaria que lo contiene

5 [Campo técnico]

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que tiene una estructura monolítica estable, siendo así capaz de mejorar la estabilidad a alta temperatura y la característica de capacidad de una batería, y una batería secundaria que incluye el mismo.

10

[Antecedentes de la invención]

A medida que aumentan el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, la demanda de baterías secundarias como fuente de energía crece vertiginosamente. Entre las baterías secundarias, se comercializa y se utiliza ampliamente una batería secundaria de litio que tiene una alta densidad energética y voltaje, un ciclo de vida largo y una baja tasa de autodescarga.

15

Sin embargo, la batería secundaria de litio tiene el problema de que su vida útil disminuye bruscamente a medida que se repiten las cargas y descargas. En particular, este problema es más grave a alta temperatura. Se trata de un fenómeno que se produce debido a la descomposición de un electrolito, el deterioro de un material activo y el aumento de la resistencia interna de una batería debido a la humedad en la misma o a otros motivos.

20

En consecuencia, un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que actualmente se está investigando, desarrollando y utilizando enérgicamente es el  $\text{LiCoO}_2$  que tiene una estructura en capas. Aunque el  $\text{LiCoO}_2$  es el más utilizado debido a sus excelentes características de vida útil y eficiencia de carga/descarga, existe una limitación para que el  $\text{LiCoO}_2$  se aplique a una tecnología para aumentar la capacidad de las baterías debido a su baja estabilidad estructural.

25

Como material activo de electrodo positivo para sustituir al  $\text{LiCoO}_2$ , se han desarrollado diversos óxidos de metales de transición del litio, como  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , o  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ . Entre ellos, el  $\text{LiNiO}_2$  tiene la ventaja de presentar una alta capacidad de descarga como característica de la batería. Sin embargo, el  $\text{LiNiO}_2$  tiene problemas en cuanto a que la síntesis es difícil con una simple reacción en estado sólido y la estabilidad térmica y las características del ciclo son bajas. Además, los óxidos a base de litio-manganeso, como  $\text{LiMnO}_2$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , presentan ventajas como una excelente estabilidad térmica y un bajo coste. Sin embargo, los óxidos basados en el litio-manganeso presentan problemas como su baja capacidad y sus bajas características a altas temperaturas. En particular, el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se comercializa en algunos productos de bajo coste, pero tiene una vida útil inferior debido a la deformación estructural (distorsión de Jahn-Teller) causada por  $\text{Mn}^{3+}$ . Además, aunque actualmente se está investigando mucho sobre el  $\text{LiFePO}_4$  para su uso en vehículos eléctricos híbridos (HEV) debido a su bajo coste y excelente estabilidad, es difícil que el  $\text{LiFePO}_4$  se aplique a otros campos debido a su baja conductividad.

30

35

40

Debido a tales circunstancias, un material que actualmente está siendo el más destacado como material activo de electrodo positivo para sustituir al  $\text{LiCoO}_2$  es un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto,  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$  (aquí,  $x$ ,  $y$ , y  $z$  son fracciones atómicas de elementos formadores de óxido independientes, y  $0 < x \leq 1$ ,  $0 < y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 1$ ,  $0 < x + y + z \leq 1$ ). Este material tiene la ventaja de que es menos caro que el  $\text{LiCoO}_2$  y puede utilizarse con alta capacidad y alto voltaje, pero tiene la desventaja de que la capacidad de velocidad y la vida útil a alta temperatura son inferiores.

45

Generalmente, un material activo de electrodo positivo puede tener forma de partícula secundaria en la que se condensan pequeñas partículas primarias. Sin embargo, en el caso del material activo del electrodo positivo que tiene la forma anterior de una partícula secundaria, los iones de litio pueden reaccionar con la humedad, el  $\text{CO}_2$ , o similares del aire mientras se desplazan hacia una superficie del material activo y pueden formar fácilmente impurezas superficiales como  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiOH}$ . Dado que las impurezas superficiales formadas de este modo disminuyen la capacidad de la batería o se descomponen en ella y generan gas y provocan un fenómeno de hinchamiento, existe un grave problema de estabilidad a altas temperaturas.

50

55

Con la creciente demanda de baterías secundarias de alta capacidad en la actualidad, hay una necesidad cada vez mayor de desarrollar un material activo de electrodo positivo que sea adecuado para la alta capacidad y capaz de mostrar estabilidad a altas temperaturas debido a la reducción de las impurezas superficiales.

60

EP 2 717 361 A1 divulga un hidróxido compuesto de metal de transición capaz de servir como precursor de un material activo de electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso y un método para producir el mismo.

65

US 2013/202966 A1 divulga un método para preparar un precursor de material activo de electrodo positivo y un material de electrodo positivo respectivo para una batería secundaria de litio.

KR 20120030774 A divulga un material activo positivo y un método para preparar el mismo, así como una batería de litio que comprende el mismo.

5 KR 101452950 B1 divulga un óxido a base de litio y níquel para un material activo catódico de una batería secundaria y un método para preparar el mismo.

[Divulgación]

10 [Problema técnico]

Un primer objetivo técnico de la presente invención es proporcionar un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que tenga una estructura monolítica estable, siendo así capaz de mejorar la estabilidad a alta temperatura y las características de capacidad de una batería, y un método de fabricación del mismo.

15 Un segundo objetivo técnico de la presente invención es proporcionar un electrodo positivo para una batería secundaria, una batería secundaria de litio, un módulo de batería y un paquete de baterías que incluya el material activo del electrodo positivo.

20 [Solución técnica]

Los problemas anteriores se resuelven de acuerdo con el objeto de las reivindicaciones independientes. De las subcláusulas se derivan realizaciones preferidas.

25 Para lograr los objetivos anteriores, según una realización de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, siendo el material activo de electrodo positivo una partícula primaria que tiene una estructura monolítica que incluye un óxido metálico compuesto de litio de Fórmula 1 a continuación, donde la partícula primaria tiene un tamaño medio de partícula,  $D_{50}$ , de 2  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$  y una superficie específica Brunauer-Emmett-Teller, BET, de 0,15  $\text{m}^2/\text{g}$  a 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ :

30 [Fórmula 1]  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_3\text{M}_2\text{O}_2$

35 donde en la Fórmula 1, M1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al y Mn, M2 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Mg, Ta, y Nb, M3 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W, Mo, y Cr, y  $1,0 < a \leq 1,5$ ,  $0 < x \leq 0,5$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0,002 \leq z \leq 0,03$ ,  $0 \leq w \leq 0,04$ ,  $0 < x + y \leq 0,7$ .

40 De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un método de fabricación del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente para una batería secundaria, el método incluye un paso de preparación de un precursor mezclando una materia prima de níquel, una materia prima de cobalto y una materia prima M1 (aquí, M1 es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al y Mn) y luego realizar una reacción, un paso de mezclar el precursor con una materia prima de litio y una materia prima M3 (aquí, M3 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W, Mo, y Cr) de tal manera que una relación molar de Li/Me (Me=la suma de elementos metálicos en el precursor y el elemento M3) es de 2,0 o superior y, a continuación, sinterizar a 700 °C a 900 °C en presencia de un aditivo de sinterización a base de boro, y un paso de lavado de un producto obtenido como resultado de la sinterización de manera que una relación molar Li/Me' (Me'=la suma de elementos metálicos, excluido el litio, en el material activo de electrodo positivo) en el material activo de electrodo positivo finalmente fabricado sea de 1,0 a 1,5 y, a continuación, secar a 150 °C a 400°C.

50 De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria, una batería secundaria de litio, un módulo de batería y un paquete de baterías que incluye el material activo del electrodo positivo.

55 Otros detalles de las realizaciones de la presente invención se incluyen en la descripción detallada que figura a continuación.

[Efectos ventajosos]

60 De acuerdo con la presente invención, un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria tiene una estructura monolítica y, por tanto, mantiene una estructura cristalina estable incluso durante la carga y la descarga, de manera que no hay preocupación por una disminución brusca de la capacidad debido a un cambio en la estructura cristalina y se minimiza la generación de impurezas superficiales. Por consiguiente, cuando el material activo del electrodo positivo se aplica a una batería, se pueden exhibir excelentes características de estabilidad y capacidad a altas temperaturas.

65

[Descripción de los dibujos]

Debido a que los siguientes dibujos adjuntos a la presente memoria descriptiva ilustran realizaciones ejemplares de la presente invención y sirven para facilitar la comprensión de la idea técnica de la presente invención junto con el contenido descrito anteriormente de la invención, la presente invención no debe interpretarse de forma limitada sobre la base de los dibujos.

La FIG. 1 es una fotografía de un material activo de electrodo positivo fabricado en el Ejemplo 1-1 observado con un microscopio electrónico de barrido.

[MEJOR MODO]

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

Los términos o palabras utilizados en la presente especificación y reivindicaciones no deben interpretarse de forma limitada como significados generales o de diccionario y deben interpretarse como significados y conceptos coherentes con la idea técnica de la presente invención sobre la base del principio de que un inventor puede definir adecuadamente conceptos de términos para describir su invención de la mejor manera.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, siendo el material activo de electrodo positivo una partícula primaria que tiene una estructura monolítica que incluye un óxido metálico compuesto de litio de Fórmula 1 a continuación, donde la partícula primaria tiene un tamaño medio de partícula,  $D_{50}$ , de 2  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$  y una superficie específica Brunauer-Emmett-Teller, BET, de 0,15  $\text{m}^2/\text{g}$  a 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ :



donde en la Fórmula 1, M1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al y Mn, M2 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Mg, Ta, y Nb, M3 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W, Mo, y Cr, y  $1,0 < a \leq 1,5$ ,  $0 < x \leq 0,5$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0,002 \leq z \leq 0,03$ ,  $0 \leq w \leq 0,04$ ,  $0 < x + y \leq 0,7$ . Una composición del óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1 anterior es una composición media de todo el material activo.

En la presente invención, "estructura monolítica" se refiere a una estructura en la que las partículas se encuentran en una fase morfológica y están presentes en una fase independiente en la que las partículas no están condensadas entre sí. Un ejemplo de estructura de partículas opuesta a la estructura monolítica puede incluir una estructura en la que partículas de pequeño tamaño ("partículas primarias") se condensan física y/o químicamente y forman una partícula de tamaño relativamente grande ("partícula secundaria").

De este modo, debido a que el material activo del electrodo positivo de acuerdo con la presente invención tiene una estructura monolítica, se alarga una trayectoria de movimiento de los iones de litio hasta que éstos alcanzan una superficie del material activo del electrodo positivo. En consecuencia, se pueden reducir a un mínimo las impurezas superficiales formadas como resultado de los iones de litio que se mueven a la superficie del material activo, reaccionando con la humedad,  $\text{CO}_2$ , o similares en el aire, y causando  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ , o similares para ser adsorbido sobre una superficie de óxido. Además, pueden evitarse numerosos problemas que pueden producirse debido a las impurezas superficiales, es decir, una disminución de la capacidad de la batería, un aumento de la resistencia interfacial debido a la interferencia con el movimiento de los iones de litio, la generación de gas debido a la descomposición de las impurezas y un fenómeno de hinchamiento de una batería debido a lo anterior. Como resultado, una característica de capacidad, estabilidad a altas temperaturas y una característica de carga/descarga pueden mejorarse cuando el material activo del electrodo positivo se aplica a una batería.

Además, debido a que el material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención incluye el óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1, el material activo de electrodo positivo tiene una excelente estabilidad estructural y puede mejorar una característica de vida útil de una batería.

En el óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1, el Li se incluye en un contenido correspondiente a  $a$ , es decir,  $1,0 \leq a \leq 1,5$ . Cuando  $a$  es inferior a 1,0, existe la preocupación de que se deteriore la capacidad, y cuando  $a$  supera 1,5, la partícula se sinteriza en un proceso de sinterización y puede resultar difícil fabricar un material activo. Teniendo en cuenta el equilibrio entre el notable efecto de mejora de una característica de capacidad del material activo del electrodo positivo de acuerdo con el control del contenido de Li y la sinterabilidad al fabricar el material activo, puede incluirse Li en un contenido de, más concretamente,  $1,0 \leq a \leq 1,15$ .

En el óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1, el Ni se incluye en un contenido correspondiente a  $1-x-y$ , es decir, un contenido de  $1-x-y$  y, por ejemplo, puede incluirse en un contenido de  $0,3 \leq 1-x-y < 1$ . Teniendo en cuenta el notable efecto de mejora de la característica de capacidad de acuerdo con la inclusión de Ni, el Ni puede incluirse

en un contenido de, más específicamente  $0,3 \leq 1-x-y \leq 0,6$  o  $0,6 \leq 1-x-y < 1$ .

5 En el óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1, el Co se incluye en un contenido correspondiente a x, es decir, un contenido de  $0 < x \leq 0,5$ . Cuando x es 0, preocupa que se deteriore la característica de capacidad, y cuando x supera 0,5, preocupa que aumente el coste. Teniendo en cuenta el notable efecto de mejora de la característica de capacidad de acuerdo con la inclusión de Co, el Co puede incluirse en un contenido de, más concretamente,  $0,10 \leq x < 0,35$ .

10 En el óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1, M1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al y Mn. Cuando el M1 es Al, la característica de vida útil de una batería puede mejorarse al permitir que se mantenga un número de oxidación medio del material activo. Cuando el M1 es Mn, se puede mejorar la seguridad de la batería al mejorar la estabilidad estructural del material activo.

15 M1 se incluye con un contenido correspondiente a y, es decir, un contenido de  $0 \leq y \leq 0,5$ . Cuando y supera 0,5, existe la preocupación de que la característica de salida y la característica de capacidad de la batería se deterioren bastante. Teniendo en cuenta el notable efecto de mejora de una característica de la batería de acuerdo con la inclusión del elemento M1, el M1 puede incluirse en un contenido de, más específicamente,  $0,10 \leq y \leq 0,3$ .

20 En el óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1, M3 es un elemento correspondiente al Grupo 6 (grupo VIB) de la tabla periódica y sirve para suprimir el crecimiento de partículas durante el proceso de sinterización en la fabricación de una partícula de material activo. En una estructura cristalina del material activo del electrodo positivo, M3 sustituye una parte de Ni, Co o M1 y está presente en una posición en la que Ni, Co o M1 deberían estar presentes o puede reaccionar con el litio y formar un óxido de litio. En consecuencia, el tamaño del grano de cristal puede controlarse ajustando un contenido y un tiempo de entrada de M3. Específicamente, el M3 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W, Mo y Cr, entre ellos, el efecto de mejorar la característica de salida es excelente cuando M3 es W.

25 El M3 se incluye en un contenido correspondiente a z del óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1, es decir, un contenido de  $0,002 \leq z \leq 0,03$ . Cuando z es inferior a 0,002, no es fácil realizar un material activo que satisfaga las características mencionadas. En consecuencia, el efecto de la mejora de las características de resultado y vida útil puede ser insignificante. Cuando z supera 0,03, puede producirse una distorsión o colapso de la estructura cristalina. Además, la capacidad de la batería puede deteriorarse al interferir con el movimiento de los iones de litio. Teniendo en cuenta la realización de una estructura de partículas de acuerdo con el control del contenido del elemento M3 y el notable efecto de mejora de una característica de la batería de acuerdo con la realización, M3 puede incluirse en un contenido de, más concretamente,  $0,005 \leq z \leq 0,01$ .

30 Además, el óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1 o los elementos Ni, Co y M1 en el óxido metálico compuesto de litio pueden sustituirse parcialmente o doparse con otro elemento, es decir, M2, para mejorar una característica de la batería controlando una distribución de elementos metálicos dentro del material activo. Específicamente, M2 puede ser uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Mg, Ta, y Nb, y más específicamente, puede ser Ti o Mg.

35 El elemento M2 puede incluirse en una cantidad correspondiente a w dentro de un rango que no deteriore las características del material activo del electrodo positivo, es decir, un contenido de  $0 \leq w \leq 0,04$ , concretamente, en un contenido de  $0 \leq w \leq 0,02$ .

40 En el material activo del electrodo positivo, al menos un elemento metálico de níquel, M1 y cobalto incluido en el óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1 puede presentar un gradiente de concentración que aumenta o disminuye en el material activo.

45 En la presente invención, un gradiente de concentración o un perfil de concentración de un elemento metálico se refiere a un gráfico que muestra un contenido de un elemento metálico dentro de una profundidad desde la superficie de una partícula hasta una porción central cuando el eje x indica la profundidad desde la superficie de la partícula hasta la porción central y el eje y indica un contenido de un elemento metálico. Por ejemplo, una pendiente media positiva de un perfil de concentración significa que una cantidad relativamente mayor de un elemento metálico correspondiente se localiza en una sección de la porción central de la partícula que en una porción de la superficie de la partícula, y una pendiente media negativa del mismo significa que una cantidad relativamente mayor de un elemento metálico se localiza en la porción de la superficie de la partícula que en la sección de la porción central de la partícula. De acuerdo con la presente invención, un gradiente de concentración y un perfil de concentración de un metal en el material activo pueden confirmarse utilizando métodos como la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) (también denominada espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA)), un microanalizador de sonda electrónica (EPMA), un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), o espectrometría de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo (ToF-SIMS), y específicamente, cuando se confirma un perfil de un elemento metálico en el material activo utilizando el XPS, se puede medir una relación atómica de un metal para cada tiempo de grabado mientras se graba el material activo en una dirección desde una superficie de partícula hacia una porción central, y se puede

confirmar un perfil de concentración del elemento metálico a partir de esto.

5 Específicamente, al menos un elemento metálico de níquel, cobalto y M1 puede tener un gradiente de concentración en el que la concentración del metal cambia continuamente en toda la partícula de material activo, y la pendiente del gradiente de concentración del elemento metálico puede presentar uno o más valores. Al tener un gradiente de concentración continuo de esta forma, al no existir una región de límite de fase agudo desde el centro hacia la superficie, se estabiliza una estructura cristalina y aumenta la estabilidad térmica. Cuando la pendiente del gradiente de concentración de un metal es constante, el efecto de mejora de la estabilidad estructural puede mejorarse aún más. Además, variando una concentración de cada uno de los metales dentro de la partícula de material activo mediante un gradiente de concentración, se pueden utilizar fácilmente las características de un metal correspondiente, y se puede mejorar aún más el efecto del material activo del electrodo positivo que mejora el rendimiento de la batería.

15 En la presente invención, "una concentración de un metal exhibe un gradiente de concentración que cambia continuamente" significa que una concentración de un metal tiene una distribución de concentración que cambia gradualmente a lo largo de la partícula de material activo. Específicamente, en la distribución de concentración, un cambio en la concentración de metal por 1  $\mu\text{m}$ , más específicamente, 0,1  $\mu\text{m}$  en una partícula puede ser una diferencia de 0,1 % de átomos a 30 % de átomos, más específicamente, 0,1 % de átomos a 20 % de átomos, y aún más específicamente, 1 % de átomos a 10 % de átomos, basado en un peso atómico total de un metal correspondiente incluido en el precursor.

25 Más específicamente, una concentración de níquel incluida en el material activo puede disminuir con un gradiente de concentración continuo en una dirección desde un centro de la partícula de material activo hacia una superficie de la partícula. En este caso, la pendiente del gradiente de concentración de níquel puede ser constante desde el centro de la partícula de material activo hacia la superficie. De este modo, cuando la concentración de níquel permanece alta en el centro de la partícula de material activo y la concentración de níquel incluye un gradiente de concentración que disminuye gradualmente hacia la superficie del material activo, puede mejorarse la estabilidad térmica del material activo del electrodo positivo.

30 Una concentración de M1 incluida en el material activo puede aumentar con un gradiente de concentración continuo en una dirección desde el centro de la partícula de material activo hacia la superficie de la partícula. Aquí, una pendiente del gradiente de concentración de M1 puede ser constante desde el centro de la partícula de material activo hacia la superficie. De este modo, cuando la concentración de M1, en particular, manganeso, permanece baja en el centro de la partícula de material activo y la concentración de M1 incluye un gradiente de concentración que aumenta gradualmente hacia la superficie del material activo, la estabilidad térmica del material activo del electrodo positivo puede mejorarse sin una disminución de la capacidad del material activo del electrodo positivo. Más concretamente, el M1 puede ser Mn.

40 Una concentración de cobalto incluida en el material activo puede aumentar con un gradiente de concentración continuo en una dirección desde el centro de la partícula de material activo hacia la superficie de la partícula. Aquí, una pendiente del gradiente de concentración de cobalto puede ser constante desde el centro de la partícula de material activo hacia la superficie. De este modo, cuando la concentración de cobalto permanece baja en el centro del material activo y la concentración de cobalto incluye un gradiente de concentración que aumenta gradualmente hacia la superficie, puede mejorarse una característica de capacidad del material activo del electrodo positivo al tiempo que se reduce una cantidad de uso de cobalto.

50 Níquel, M1, y cobalto, pueden exhibir independientemente un gradiente de concentración que cambia a través de la partícula de material activo, la concentración de níquel puede disminuir con un gradiente de concentración continuo en la dirección desde el centro de la partícula de material activo hacia la superficie del mismo, y las concentraciones de cobalto y M1 pueden aumentar independientemente con un gradiente de concentración continuo en la dirección desde el centro del material activo hacia la superficie del mismo. De este modo, al incluir un gradiente de concentración combinado, en el que la concentración de níquel disminuye y las concentraciones de cobalto y M1 aumentan hacia la superficie del material activo en todo el material activo, se puede mejorar la estabilidad térmica al tiempo que se mantiene una característica de capacidad del material activo del electrodo positivo.

60 De acuerdo con una realización de la presente invención, el material activo del electrodo positivo puede tener una forma poliédrica controlando un contenido y un momento de entrada del elemento M3 y una condición de tratamiento térmico en el proceso de fabricación.

65 Debido a esta forma única, el material activo del electrodo positivo puede facilitar la intercalación y desintercalación de iones de litio, y los iones de litio pueden moverse a gran velocidad incluso en la partícula de material activo, mostrando así una característica de salida mejorada cuando el material activo del electrodo positivo se aplica a una batería. Más concretamente, el material activo del electrodo positivo puede tener forma de paralelepípedo rectangular o de placa cuya sección transversal, incluido un eje largo que pasa por el centro de la partícula, es rectangular.

El material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención que tiene la estructura y configuración anteriores tiene un tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) de 2  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$  y una superficie específica Brunauer-Emmett-Teller (BET) de 0,15  $\text{m}^2/\text{g}$  a 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Generalmente, aunque una característica de salida se mejora a medida que la superficie BET es mayor porque la superficie de contacto iónico es mayor, aumenta la oportunidad de que los iones de litio se desplacen a una superficie de un material activo y reaccionen con la humedad, el  $\text{CO}_2$ , o similares en el aire debido a la gran superficie BET, y existe un problema en el que aumenta la posibilidad de que se adsorban impurezas en la superficie. Cuando el tamaño de la partícula del material activo es demasiado pequeño, la reversibilidad de la carga/descarga puede deteriorarse porque los cristales no están bien desarrollados, y se produce un problema en el que puede formarse una fase condensada. Sin embargo, hay una limitación en el aumento de un tamaño de partícula en el proceso de fabricación de un óxido, y cuando un tamaño medio de partícula es demasiado grande, la eficiencia de una batería con respecto al peso puede deteriorarse, una cantidad relativamente pequeña del material activo del electrodo positivo puede incluirse con respecto al mismo tamaño, o la aplicabilidad de la partícula de material activo puede deteriorarse y el material activo del electrodo positivo puede faltar en un proceso de fabricación de un electrodo, deteriorando así la capacidad de la batería.

Con respecto a esto, el material activo del electrodo positivo de acuerdo con la presente invención satisface simultáneamente las condiciones de tamaño medio de partícula y superficie específica BET, disminuyendo así significativamente la adsorción de impurezas superficiales y exhibiendo una excelente característica de salida a pesar de una pequeña área de contacto iónico. Más concretamente, el material activo del electrodo positivo tiene un tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) de 2  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$  y una superficie específica BET de 0,15  $\text{m}^2/\text{g}$  a 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

En la presente invención, el tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) del material activo puede definirse como un tamaño de partícula basado en una distribución del tamaño de partícula al 50 %. De acuerdo con la presente invención, el tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) del material activo puede medirse utilizando, por ejemplo, observación por microscopía electrónica utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), o similares o utilizando un método de difracción láser. Más concretamente, cuando el tamaño medio de las partículas ( $D_{50}$ ) se mide utilizando el método de difracción láser, las partículas de material activo del electrodo positivo pueden dispersarse en un medio de dispersión, las partículas dispersas pueden introducirse en un dispositivo de medición del tamaño de las partículas por difracción láser disponible en el mercado (por ejemplo, Microtrac MT 3000) y, a continuación, puede irradiarse una onda ultrasónica de aproximadamente 28 kHz con una potencia de 60 W para calcular el tamaño medio de las partículas ( $D_{50}$ ) basándose en una distribución del tamaño de las partículas al 50 % en el dispositivo de medición. De acuerdo con la presente invención, el área de superficie específica del material activo del electrodo positivo se mide utilizando un método BET. En concreto, la superficie específica puede calcularse a partir de una cantidad de absorción de gas nitrógeno a una temperatura de nitrógeno líquido (77K) utilizando BELSORP-mini II de la empresa BEL Japan.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material activo de electrodo positivo puede tener un valor de distribución de tamaño de partícula ( $D_{\text{cnt}}$ ), que se define por la Ecuación 1 a continuación, de 0,5 a 1,0, más específicamente, de 0,55 a 0,9. Cuando el valor de la distribución del tamaño de las partículas del material activo es inferior a 0,5, existe la preocupación de que un proceso de fabricación de un electrodo de alta densidad pueda resultar difícil, y cuando el valor de la distribución del tamaño de las partículas supera 1,0, existe la preocupación de que la procesabilidad del laminado pueda deteriorarse.

[Ecuación 1]

$$D_{\text{cnt}} = [D_{\text{n}90} - D_{\text{n}10}] / D_{\text{n}50}$$

(En la ecuación 1 anterior,  $D_{\text{n}90}$ ,  $D_{\text{n}10}$  y  $D_{\text{n}50}$  son los tamaños de partícula medios numéricos del material activo medidos al 90 %, 10 % y 50 %, respectivamente, en un modo de absorción utilizando un analizador de tamaño de partícula Microtrac después de dejar el material activo en agua destilada durante 3 horas)

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material activo del electrodo positivo tiene el tamaño medio de partícula y el área de superficie específica en los rangos anteriores, exhibiendo así una alta densidad de laminación de 3,0 g/cc o superior o de 3,0 g/cc a 4,5 g/cc bajo una presión de 2 ton-f.

Al tener una alta densidad de laminación en el rango anterior, puede aumentar la capacidad por unidad de volumen y también puede mejorarse una característica de almacenamiento a alta temperatura. Además, en comparación con un rango de tensión de funcionamiento convencional de 3,0 V a 4,35 V, el rango de tensión de funcionamiento se amplía a 2,50 V a 4,35 V, y se reduce la tensión final de descarga para maximizar la capacidad. De acuerdo con la presente invención, puede medirse una densidad de laminación del material activo del electrodo positivo utilizando un dispositivo general de medición de la densidad de laminación, concretamente, un dispositivo de medición de la característica de resistividad del polvo (HPRM-A1, Han Tech Company Ltd.). La densidad de laminación puede calcularse utilizando la densidad de un granulado que se forma llenando un molde aislante con

polvo y aplicando una presión en dirección vertical. La densidad de laminación se ve afectada por el tamaño del grano de cristal y el grado de condensación de las partículas.

5 De acuerdo con una realización de la presente invención, el material activo del electrodo positivo puede fabricarse mediante un método de fabricación que incluye un paso de preparación de un precursor mezclando una materia  
 10 prima de níquel, una materia prima de cobalto y una materia prima M1 (aquí, M1 es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al y Mn) y, a continuación, realizando una reacción (Paso 1), un paso consistente en mezclar el precursor con una materia prima de litio y una materia prima M3 (en este caso, M3 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo formado por W, Mo y Cr) de manera que la relación molar  
 15 Li/Me (Me=la suma de elementos metálicos en el precursor y el elemento M3) sea 2,0 o superior y, a continuación, sinterizando a 700 °C a 900 °C en presencia de un aditivo de sinterización a base de boro (paso 2), y un paso de lavado de un producto obtenido como resultado de la sinterización de manera que una relación molar Li/Me' (Me'=la suma de elementos metálicos, excluido el litio) en el material activo de electrodo positivo finalmente fabricado sea de 1,0 a 1,5 y, a continuación, secado a 150 °C a 400 °C (paso 3). Aquí, cuando el material activo del electrodo  
 20 positivo incluye además M2 (aquí, M2 es cualquiera o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Mg, Ta y Nb), puede añadirse una materia prima M2 durante la mezcla de las materias primas de los elementos metálicos en el Paso 1, o la materia prima M2 puede añadirse durante la mezcla con la materia prima de litio en el Paso 2. En consecuencia, de acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un método para fabricar el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

A continuación, se describirá en detalle cada uno de los pasos. En el método de fabricación para fabricar el material activo de electrodo positivo, el paso 1 es un paso de preparación de un precursor utilizando la materia prima níquel, la materia prima cobalto, la materia prima M1 y utilizando selectivamente la materia prima M2.

25 Concretamente, el precursor puede fabricarse añadiendo un agente complejante que contenga cationes de amonio y un compuesto básico a una solución que contenga metal, que se produce mezclando la materia prima de níquel, la materia prima de cobalto, la materia prima M1 y la materia prima M2, y llevando a cabo una reacción de coprecipitación. Aquí, una relación de mezcla de las materias primas puede determinarse adecuadamente dentro del rango que permite satisfacer las condiciones de contenido de los elementos metálicos en el material activo de electrodo positivo finalmente fabricado.

La solución que contiene metal puede producirse añadiendo la materia prima de níquel, la materia prima de cobalto, la materia prima que contiene M1 y, selectivamente, la materia prima que contiene M2 a un disolvente, específicamente, agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (específicamente, un alcohol o similar) que  
 35 puede mezclarse uniformemente con agua. Alternativamente, se pueden producir soluciones, en concreto, soluciones acuosas, que incluyan las materias primas, mezclar las soluciones y, a continuación, utilizar la mezcla como la solución que contiene el metal.

Como materia prima que contiene elementos metálicos puede utilizarse un acetato, un nitrato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un hidróxido, un óxido, un oxihidróxido o similares, y la materia prima que contiene elementos metálicos no está particularmente limitada, siempre que la materia prima que contiene elementos metálicos pueda disolverse en agua.

Por ejemplo, ejemplos de materia prima de cobalto pueden incluir  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoOOH}$ ,  $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , o similares, y cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores puede utilizarse como materia prima de cobalto.

Ejemplos de la materia prima de níquel pueden incluir  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiOOH}$ ,  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sales de níquel de ácidos grasos, haluros de níquel, o similares, y cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores puede utilizarse como la materia prima de níquel.

Ejemplos de materia prima de manganeso pueden ser óxidos de manganeso como  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; sales de manganeso como  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ , acetato de manganeso, dicarboxilato de manganeso, citrato de manganeso y sales de manganeso de ácidos grasos; un oxihidróxido, cloruro de manganeso y similares, y como materia prima de manganeso puede utilizarse cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores.

Ejemplos de una materia prima de aluminio pueden incluir  $\text{AlSO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  Al-isopropóxido,  $\text{AlNO}_3$ , o similares, y cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores puede ser utilizado como la materia prima de aluminio.

Como materia prima M2 puede utilizarse un acetato, un nitrato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un hidróxido, un óxido, un oxihidróxido o similares que incluyan el elemento M2. Por ejemplo, cuando M2 es Ti, puede utilizarse un óxido de titanio.

El agente complejante que contiene cationes de amonio puede ser, específicamente,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{CO}_3$ , o similares, y cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores puede utilizarse como agente complejante que contiene cationes de amonio. Además, el agente complejante que contiene cationes de amonio también puede utilizarse en forma de solución acuosa, y aquí puede utilizarse como disolvente agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (concretamente, un alcohol o similar) que pueda mezclarse uniformemente con agua.

El agente complejante que contiene cationes de amonio puede añadirse en una cantidad tal que la relación molar sea de 0,5 a 1 con respecto a 1 mol de la solución que contiene el metal. Generalmente, un agente quelante reacciona con un metal en una proporción molar de 1:1 o superior para formar un complejo. Sin embargo, debido a que un complejo sin reaccionar en el complejo formado que no ha reaccionado con la solución acuosa básica puede convertirse en un producto intermedio y recuperarse como agente quelante para su reutilización, la cantidad de uso de agente quelante puede reducirse en la presente invención en comparación con el caso general. Como resultado, la cristalinidad del material activo del electrodo positivo puede mejorarse, y el material activo del electrodo positivo puede estabilizarse.

El compuesto básico puede ser un hidróxido de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo, como  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , o similares, o un hidrato del mismo, y como compuesto básico puede utilizarse cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores. El compuesto básico también puede utilizarse en forma de solución acuosa, y aquí puede utilizarse como disolvente agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (concretamente, un alcohol o similar) que pueda mezclarse uniformemente con agua.

La reacción de coprecipitación para formar el precursor puede llevarse a cabo en una condición en la que el pH sea de 11 a 13. Cuando el pH se desvía del rango anterior, existe el riesgo de que se modifique el tamaño del precursor fabricado o de que se produzca una fragmentación de las partículas. Además, existe la preocupación de que los iones metálicos puedan eluirse en una superficie del precursor y formar diversos óxidos por reacción lateral. Más concretamente, la reacción de coprecipitación puede llevarse a cabo en una condición en la que el pH de una mezcla sea de 11 a 12.

El agente complejante que contiene cationes de amonio y el compuesto básico pueden utilizarse en una relación molar de 1:10 a 1:2 para satisfacer el rango de pH antes mencionado. Aquí, el valor de pH se refiere al valor de pH de un líquido a una temperatura de 25 °C.

La reacción de coprecipitación puede realizarse a una temperatura de 40 °C a 70 °C bajo una atmósfera inerte de nitrógeno o similar. Además, puede realizarse selectivamente un proceso de agitación para aumentar una velocidad de reacción durante la reacción, y aquí, la velocidad de agitación puede ser de 100 rpm a 2.000 rpm.

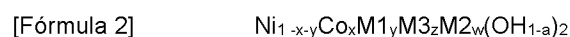
Cuando se intenta formar un gradiente de concentración de un elemento metálico en el material activo de electrodo positivo finalmente fabricado, puede prepararse una solución que contenga metal (en lo sucesivo denominada simplemente segunda solución que contenga metal) que incluya níquel, cobalto, materia prima que contenga M1 y, selectivamente, materia prima que contenga M2 en concentraciones diferentes de la solución que contiene metales anteriormente descrita, entonces, simultáneamente, la segunda solución que contiene metales puede añadirse a la solución que contiene metales anteriormente descrita de tal manera que una relación de mezcla de la solución que contiene metales anteriormente descrita y la segunda solución que contiene metales se cambia gradualmente de 100 % en volumen:0 % en volumen a 0 % en volumen:100 % en volumen, y el agente complejante que contiene cationes de amonio y el compuesto básico pueden añadirse a la misma, y puede llevarse a cabo una reacción, formando así el gradiente de concentración.

De este modo, mediante el aumento continuo de la cantidad de la segunda solución que contiene metal que se introduce en la solución que contiene metal descrita anteriormente y el control de la velocidad y el tiempo de reacción, se puede fabricar un precursor que presente un gradiente de concentración en el que las concentraciones de níquel, cobalto y M1 cambien continuamente de forma independiente desde el centro de la partícula hacia la superficie de la misma con un único proceso de reacción de coprecipitación. En este caso, el gradiente de concentración de un metal en el precursor resultante y una pendiente del gradiente de concentración pueden ajustarse fácilmente mediante composiciones y relaciones de suministro de mezcla de la solución que contiene metal anteriormente descrita y la segunda solución que contiene metal. La prolongación del tiempo de reacción y la disminución de la velocidad de reacción son preferibles para alcanzar un estado de alta densidad en el que la concentración de un metal específico es alta, y la reducción del tiempo de reacción y el aumento de la velocidad de reacción son preferibles para alcanzar un estado de baja densidad en el que la concentración de un metal específico es baja.

Específicamente, la segunda solución que contiene metal puede añadirse a la solución que contiene metal descrita anteriormente de tal manera que una velocidad de adición de la segunda solución que contiene metal se incremente continuamente dentro del rango de 1 % a 30 % de una velocidad de entrada inicial. Específicamente, una velocidad de entrada de la solución que contiene metal descrita anteriormente puede ser de 150 ml/h a 210 ml/h, una velocidad de entrada de la segunda solución que contiene metal puede ser de 120 ml/h a 180 ml/h, y la

velocidad de entrada de la segunda solución que contiene metal puede incrementarse continuamente dentro del rango de 1 % a 30 % de la velocidad de entrada inicial dentro del rango de velocidad de entrada. En este caso, la reacción puede llevarse a cabo entre 40 °C y 70 °C. Además, puede ajustarse el tamaño de una partícula precursora ajustando la cantidad de suministro y el tiempo de reacción de la segunda solución que contiene metal con respecto a la solución que contiene metal descrita anteriormente.

Mediante el proceso anterior, se genera una partícula de un hidróxido metálico compuesto y se precipita en una solución de reacción como precursor. Específicamente, el precursor puede incluir un compuesto de la Fórmula 2 a continuación.



(En la Fórmula 2, M1, M2, M3, x, y, z, y w son los mismos que los definidos anteriormente, y  $0 \leq a \leq 0,5$ )

La materia prima de níquel, la materia prima de cobalto y la materia prima de M1 pueden ser polvo metálico que incluya los respectivos elementos metálicos. En este caso, el precursor puede fabricarse mezclando las materias primas en polvo que incluyen los respectivos elementos metálicos y tratando térmicamente la mezcla entre 200 °C y 500 °C.

A continuación, en el método de fabricación del material activo del electrodo positivo, el paso 2 consiste en formar el óxido metálico compuesto de litio de la Fórmula 1 mezclando la partícula precursora fabricada en el paso 1 con la materia prima de litio, la materia prima M3 y, selectivamente, con la materia prima M2, y sinterizándola a continuación. En este caso, la materia prima M2 es la misma que la descrita anteriormente.

Como ejemplos de materia prima de litio pueden citarse un carbonato que contenga litio (por ejemplo, carbonato de litio o similar), un hidrato (por ejemplo, hidrato de hidróxido de litio I ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) o similar), un hidróxido (por ejemplo, hidróxido de litio o similar), un nitrato (por ejemplo, nitrato de litio ( $\text{LiNO}_3$ ) o similar), y un cloruro (por ejemplo, cloruro de litio ( $\text{LiCl}$ ) o similar), y cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores puede utilizarse como materia prima que contiene litio. Una cantidad de uso de la materia prima que contiene litio puede determinarse de acuerdo con los contenidos de litio y de un metal de transición en el óxido metálico compuesto de litio finalmente fabricado, y de manera específica, la materia prima que contiene litio puede utilizarse en una cantidad tal que la relación molar entre el litio incluido en la materia prima de litio y el elemento metálico (Me) incluido en el hidróxido metálico compuesto (relación molar de litio/elemento metálico ( $\text{Me}$ ) = la suma de elementos metálicos en el precursor y el elemento M3) sea 1,0 o superior, más concretamente, 2,0 o superior.

Como materia prima M3 puede utilizarse un acetato, un nitrato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un hidróxido, un óxido, un oxihidróxido o similares que incluyan el elemento M3. Por ejemplo, cuando M3 es W, puede utilizarse un óxido de tungsteno. La materia prima M3 puede utilizarse dentro del rango que permita satisfacer una condición de contenido del elemento M3 en el material activo del electrodo positivo finalmente fabricado.

Después de mezclar el precursor con la materia prima que contiene litio, la materia prima M3, y selectivamente con la materia prima M2, se puede realizar selectivamente un proceso de tratamiento térmico preliminar a 250 °C a 500 °C antes del proceso de sinterización. Mediante dicho proceso de tratamiento térmico preliminar, se puede aumentar la velocidad de sinterización durante el proceso de sinterización posterior.

El proceso de tratamiento térmico preliminar puede realizarse en un solo paso o también en varios pasos a diferentes temperaturas.

El proceso de sinterización puede realizarse entre 700 °C y 900 °C o entre 750 °C y 850 °C.

La forma, el tamaño, la relación de aspecto y la orientación de la partícula primaria pueden controlarse ajustando la temperatura durante el proceso de sinterización, y el material activo del electrodo positivo que tiene la estructura descrita anteriormente puede fabricarse realizando el proceso de sinterización en los rangos de temperatura mencionados. El proceso de sinterización también puede realizarse en múltiples pasos de dos a tres.

El proceso de sinterización puede realizarse en una atmósfera de aire o de oxígeno (por ejemplo,  $\text{O}_2$  o similar), y más específicamente, puede realizarse bajo una atmósfera de oxígeno a una presión parcial de oxígeno de 20 % en volumen o superior. El proceso de sinterización puede realizarse durante 5 horas a 48 horas o durante 10 horas a 20 horas en las condiciones anteriores.

El proceso de sinterización puede realizarse en presencia de un aditivo de sinterización.

Cuando se añade el aditivo de sinterización, los cristales pueden crecer fácilmente a baja temperatura, y se puede minimizar la reacción no uniforme durante la mezcla en seco. Específicamente, los ejemplos del aditivo de sinterización pueden incluir compuestos a base de boro tales como ácido bórico, tetraborato de litio, óxido de boro, y borato de amonio, y cualquiera o una mezcla de dos o más de los anteriores puede ser utilizado como aditivo de

sinterización. El aditivo de sinterización puede utilizarse en una cantidad de 0,2 partes en peso a 2 partes en peso, más específicamente, de 0,4 partes en peso a 1,4 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del precursor.

5 Durante el proceso de sinterización puede añadirse selectivamente un agente eliminador de la humedad. Específicamente, los ejemplos del agente eliminador de humedad pueden incluir el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido glicólico, el ácido maleico, o similares, y cualquiera del antedicho o una mezcla de dos o más de los anteriores se puede utilizar como el agente eliminador de humedad. El agente eliminador de humedad puede utilizarse en una cantidad de 0,01 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del precursor.

10 En el método de fabricación de acuerdo con una realización de la presente invención, en el Paso 3 se puede realizar un proceso de lavado y un proceso de secado para eliminar las impurezas presentes en una superficie de un reactivo que se obtiene como resultado de la sinterización.

15 El proceso de lavado puede realizarse de acuerdo con un método general, salvo que el proceso de lavado se realiza de modo que la relación molar Li/Me' (Me'=la suma de elementos metálicos, excluido el litio, en el material activo del electrodo positivo) en el producto obtenido como resultado de la sinterización sea de 1,0 a 1,5. Concretamente, el proceso de lavado puede realizarse utilizando agua o un alcohol inferior con un número de carbonos de 1 a 4.

20 Asimismo, el proceso de secado puede realizarse de acuerdo con un método de secado general. Específicamente, el proceso de secado puede realizarse utilizando un método como el tratamiento térmico y la inyección de aire caliente en el rango de temperatura de 150 °C a 400 °C, y más específicamente, puede realizarse durante 15 a 30 horas en el rango de temperatura anterior.

25 Al tener una estructura monolítica, el material activo de electrodo positivo fabricado por el proceso anterior puede mantener una estructura cristalina estable incluso durante la carga/descarga, de modo que no hay preocupación por una disminución brusca de la capacidad debido a un cambio en la estructura cristalina, y se minimiza la generación de impurezas superficiales, de modo que se puede exhibir una excelente estabilidad a alta temperatura y una característica de capacidad cuando el material activo de electrodo positivo se aplica a una batería.

30 Consiguientemente, de acuerdo con todavía otra realización de la presente invención, se proporcionan un electrodo positivo y una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo antes descrito.

35 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 descrito anteriormente.

40 El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que el colector de corriente de electrodo positivo no cause un cambio químico a una batería y tenga conductividad, y por ejemplo, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, o un aluminio o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, titanio, plata, o similares puedan utilizarse como colector de corriente de electrodo positivo. Generalmente, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener un grosor de 3 a 500 µm, y se puede mejorar la fuerza adhesiva de un material activo de electrodo positivo mediante la formación de finas irregularidades en una superficie del colector de corriente. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede utilizarse en diversas formas, como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de tela no tejida.

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

50 Aquí, el material conductor se utiliza para impartir conductividad a un electrodo, y en una batería constituida, puede utilizarse cualquier material conductor sin limitaciones particulares siempre que el material conductor no provoque un cambio químico y tenga conductividad electrónica. Ejemplos específicos incluyen grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un material a base de carbono tal como negro de carbón, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro de verano y fibra de carbono; polvo de metal o fibra de metal tal como cobre, níquel, aluminio y plata; filamento conductor, como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido metálico conductor, como óxido de titanio; un polímero conductor, como un derivado de polifenileno, o similares, y cualquiera o una mezcla de dos o más seleccionados de ellos puede utilizarse como material conductor. Generalmente, el material conductor puede incluirse en una proporción del 1 % al 30 % en peso con respecto al peso total de la capa de material activo del electrodo positivo.

65 El aglutinante desempeña la función de mejorar la adherencia entre las partículas de material activo de electrodo positivo y una fuerza adhesiva entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente. Ejemplos específicos de los mismos incluyen fluoruro de polivinilideno (PVDF), un copolímero de PVDF-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), alcohol polivinílico, poliácilonitrilo, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-

propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno butadieno (SBR), caucho fluorado, o varios copolímeros de los mismos, y uno o una mezcla de dos o más seleccionados de entre ellos puede utilizarse como aglutinante. El aglutinante puede incluirse en una proporción del 1 al 30 % en peso con respecto al peso total de la capa de material activo del electrodo positivo.

5 Excepto para el uso del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente, el electrodo positivo puede fabricarse de acuerdo con un método general de fabricación de un electrodo positivo. Específicamente, el electrodo positivo puede fabricarse aplicando una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo que incluya el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente e incluya selectivamente el aglutinante y el material conductor sobre el colector de corriente de electrodo positivo y, a continuación, secando y enrollando. En este caso, los tipos y contenidos del material activo del electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor son los mismos que los descritos anteriormente.

15 Un disolvente puede ser un disolvente que se utiliza generalmente en el arte, ejemplos del disolvente puede incluir dimetil sulfoxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metil pirrolidona (NMP), acetona, o agua, y uno o una mezcla de dos o más seleccionados de los mismos puede ser utilizado como el disolvente. Una cantidad del uso del disolvente es suficiente mientras el disolvente tenga una viscosidad capaz de permitir que el material activo del electrodo positivo, el material conductor, y el aglutinante sean disueltos o dispersados y exhibiendo uniformidad excelente del grueso cuando se aplique la capa para fabricar un electrodo positivo en consideración de un grueso de una mezcla aplicada y de una producción de la fabricación.

20 Con otro método, el electrodo positivo puede fabricarse fundiendo la composición para formar la capa de material activo del electrodo positivo sobre un cuerpo de soporte separado y laminando a continuación una película obtenida por separación del cuerpo de soporte sobre el colector de corriente del electrodo positivo.

25 De acuerdo con todavía otra realización de la presente invención, se proporciona un dispositivo electroquímico que incluye el electrodo positivo. Específicamente, el dispositivo electroquímico puede ser una batería, un condensador, y similares, y más específicamente, puede ser una batería secundaria de litio.

30 Específicamente, la batería secundaria de litio incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto frente al electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, y el electrodo positivo es el mismo que el descrito anteriormente. Además, la batería secundaria de litio puede incluir selectivamente además un contenedor de batería configurado para almacenar un conjunto de electrodos que incluye el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, y un miembro de sellado configurado para sellar el contenedor de batería.

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

40 El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que el colector de corriente de electrodo negativo no cause un cambio químico a una batería y tenga una alta conductividad, y por ejemplo, cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, o un cobre o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, etc. pueden utilizarse como colector de corriente de electrodo negativo. Generalmente, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener un grosor de 3 a 500  $\mu\text{m}$  y, al igual que el colector de corriente de electrodo positivo, se puede mejorar la fuerza adhesiva de un material activo de electrodo negativo mediante la formación de finas irregularidades en una superficie del colector de corriente. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede utilizarse en diversas formas, como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de tela no tejida.

50 Además del material activo de electrodo negativo descrito anteriormente, la capa de material activo de electrodo negativo puede incluir selectivamente un material conductor y un aglutinante. Como ejemplo, la capa de material activo de electrodo negativo puede fabricarse aplicando una composición para formar un electrodo negativo que incluya el material activo de electrodo negativo e incluya selectivamente el aglutinante y el material conductor sobre el colector de corriente de electrodo negativo y secando a continuación, o fundiendo la composición para formar el electrodo negativo sobre un cuerpo de soporte separado y laminando a continuación una película obtenida por separación del cuerpo de soporte sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

60 Como material activo del electrodo negativo puede utilizarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de forma reversible. Ejemplos específicos incluyen un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizada, y carbono amorfo; un compuesto metálico capaz de ser formado en una aleación con litio, tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, una aleación Si, una aleación Sn, y una aleación Al; un óxido metálico capaz de dopar y eliminar el dopaje de litio, como  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $\text{SnO}_2$ , óxido de vanadio y óxido de vanadio y litio; o un compuesto que incluya el compuesto metálico y el material carbonoso, como un compuesto Si-C o un compuesto Sn-C, y uno o una mezcla de dos o más de ellos seleccionados puede utilizarse como material activo del electrodo negativo. También se puede utilizar una película fina de litio metálico como material activo del

electrodo negativo. Como material de carbono puede utilizarse tanto carbono de bajo nivel cristalino como carbono de alto nivel cristalino. El carbono blando y el carbono duro son los típicos carbones poco cristalinos, y los carbones calcinados a alta temperatura, como el grafito natural o artificial amorfo, en forma de placa, en forma de escama, esférico o en forma de fibra, el grafito Kish, el carbono pirolítico, la fibra de carbono basada en brea mesofásica, las micropérlas de mesocarbono, las brea mesofásicas y los coques derivados de la brea de petróleo o de alquitrán de hulla son los típicos carbones muy cristalinos.

Además, el aglutinante y el material conductor pueden ser los mismos que los descritos anteriormente con respecto al electrodo positivo.

En la batería secundaria de litio, el separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una vía de movimiento para los iones de litio, y cualquier cosa que se utilice generalmente como separador en una batería secundaria de litio puede utilizarse sin limitación particular. En particular, es preferible que el separador tenga una baja resistencia con respecto al movimiento de iones en un electrolito y tenga una excelente capacidad de impregnación de un electrolito. En concreto, puede utilizarse una película de polímero poroso, por ejemplo, una película de polímero poroso fabricada con un polímero a base de poliolefina como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno y un copolímero de etileno-metacrilato o una estructura apilada de dos o más capas de los mismos. También puede utilizarse una tela no tejida porosa general, por ejemplo, una tela no tejida formada por fibra de vidrio de alto punto de fusión, fibra de tereftalato de polietileno o similar. Puede utilizarse un separador revestido que incluya un componente cerámico o un material polimérico para asegurar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede utilizarse en una estructura de una sola capa o de varias capas.

Ejemplos de un electrolito utilizado en la presente invención pueden incluir un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito de polímero sólido, un electrolito de polímero tipo gel, un electrolito sólido inorgánico, y un electrolito inorgánico tipo fundido, que puede ser utilizado en la fabricación de una batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a los mismos.

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

Cualquier cosa que pueda servir como medio capaz de mover iones que intervienen en una reacción electroquímica de una batería puede utilizarse como disolvente orgánico sin limitación particular. En concreto, un disolvente a base de ésteres como el acetato de metilo, el acetato de etilo, la  $\gamma$ -butirolactona y la  $\epsilon$ -caprolactona; un disolvente a base de éter como el éter dibutílico o el tetrahidrofurano; un disolvente a base de cetonas como la ciclohexanona; un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos como el benceno y el fluorobenceno; un disolvente a base de carbonatos como el dimetilcarbonato (DMC), el dietilcarbonato (DEC), el metiletilcarbonato (MEC), el etilmetilcarbonato (EMC), el carbonato de etileno (EC) y el carbonato de propileno (PC); un disolvente a base de alcohol como el alcohol etílico y el alcohol isopropílico; nitrilos como R-CN (R es un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico de C2 a C20, y puede incluir un anillo aromático de doble enlace o un enlace éter); amidas como dimetilformamida; dioxolanos como 1,3-dioxolano; o sulfolano puede utilizarse como disolvente orgánico. Entre ellos, es preferible el disolvente a base de carbonato, y es más preferible una mezcla de un carbonato cíclico (por ejemplo, EC o PC) que tenga una alta conductividad iónica y una alta constante dieléctrica capaz de mejorar el rendimiento de carga/descarga de una batería y un compuesto lineal a base de carbonato (por ejemplo, EMC, DMC o DEC) que tenga una baja viscosidad. En este caso, se puede exhibir un excelente rendimiento de un electrolito cuando el carbonato cíclico y el carbonato de cadena se mezclan en una relación de volumen de aproximadamente 1: 1 a 1:9 y se utiliza.

Cualquier compuesto capaz de proporcionar iones de litio utilizado en una batería secundaria de litio puede utilizarse como sal de litio sin limitación particular. En concreto,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ . Como sal de litio pueden utilizarse  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  o similares. La concentración de la sal de litio está preferiblemente en el rango de 0,1 a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está dentro del rango anterior, debido a que el electrolito tiene una conductividad y viscosidad adecuadas, el electrolito puede exhibir un excelente rendimiento electrolítico, y los iones de litio pueden moverse eficazmente.

A efectos de mejorar una característica de vida útil de una batería, suprimir una disminución de la capacidad de la batería, mejorar una capacidad de descarga de una batería, y similares, por ejemplo, el electrolito puede incluir además uno o más aditivos tales como un compuesto a base de carbonato de haloalquileno tal como carbonato de difluoroetileno o similares, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida de hexafosfato, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, colorantes de imina de quinona, oxazolodina N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, éter dialquílico de etilenglicol, sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio o similares, además de los componentes del electrolito. En este caso, el aditivo puede incluirse entre un 0,1 y un 5 % en peso con respecto al peso total del electrolito.

Debido a que la batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención exhibe de forma estable una excelente capacidad de descarga, característica de salida y

retención de capacidad como se ha descrito anteriormente, la batería secundaria de litio es útil para dispositivos portátiles como un teléfono móvil, un ordenador portátil y una cámara digital y en el campo de los vehículos eléctricos, incluyendo un vehículo eléctrico híbrido (HEV).

- 5 Por consiguiente, de acuerdo con otra implementación de la presente invención, se proporciona un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un paquete de baterías que incluye la misma.

10 El módulo de batería o paquete de baterías puede utilizarse como fuente de energía de un dispositivo de tamaño mediano a grande de uno o más de una herramienta eléctrica; un coche eléctrico incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido y un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV); o un sistema de almacenamiento de energía.

[MODO]

- 15 En lo sucesivo, una realización de la presente invención se describirá en detalle para que un experto en la materia a la que pertenece la presente invención pueda ponerla en práctica fácilmente. Sin embargo, la presente invención puede aplicarse de varias otras formas y no se limita a la realización descrita en el presente documento.

**[Ejemplo 1- 1: Fabricación de material activo de electrodos positivos]**

20 En un reactor discontinuo de 5 L a 60 °C, se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en una relación molar de 60:20:20 en agua para preparar una solución que contuviera metales a una concentración de 2 M.

25 Se conectó un recipiente que contenía la solución que contenía el metal para entrar en el reactor, y se prepararon y conectaron al reactor una solución de NaOH 4 M y una solución acuosa de NH<sub>4</sub>OH a una concentración del 7 %, respectivamente. Se añadieron 3L de agua desionizada a un reactor de coprecipitación (capacidad: 5 L), se purgó el reactor con gas nitrógeno a una velocidad de 2 L/minuto para eliminar el oxígeno disuelto en el agua, y se formó una atmósfera no oxidante en el reactor. A continuación, se añadieron 100 ml de NaOH 4M, y la mezcla se mantuvo a pH 12,0 a una velocidad de agitación de 1.200 rpm a 60 °C. A continuación, se añadieron la solución que contenía el metal, la solución acuosa de NaOH y la solución acuosa de NH<sub>4</sub>OH a 180 ml/h, 180 ml/h y 10 ml/h, respectivamente, y se hicieron reaccionar durante 24 horas para formar un hidróxido metálico compuesto a base de níquel-manganeso-cobalto como precursor.

35 El precursor se mezcló con hidróxido de litio como materia prima de litio y óxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>) como materia prima de tungsteno, de tal forma que la relación molar de M(la suma de Ni, Mn y Co):Li:W fuera 0,995:2,0:0,005. Además, se añadieron 0,5 partes en peso de óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como aditivo de sinterización con respecto a 100 partes en peso del precursor. A continuación, se fabricó un óxido metálico compuesto de litio realizando un tratamiento térmico durante 10 horas a 820 °C bajo una atmósfera de oxígeno (presión parcial de oxígeno del 20 %). El óxido metálico compuesto de litio y el agua destilada se mezclaron en una relación de 1:1 y se agitaron durante 10 minutos a una velocidad de 1.000 rpm, se eliminó el litio residual en una superficie y se secó durante 12 horas en un horno a 150 °C, fabricando así un material activo de electrodo positivo, (Li<sub>1,07</sub>(Ni<sub>0,6</sub>Mn<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>)<sub>0,995</sub>W<sub>0,005</sub>O<sub>2</sub>), con una estructura monolítica.

**[Ejemplo 1-2: Fabricación de material activo de electrodos positivos]**

45 En un reactor discontinuo de 5 L a 60 °C, se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso y sulfato de magnesio en una relación molar de 60:20:20:0,2 en agua para preparar una solución que contuviera metales a una concentración de 2M, y se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso y sulfato de magnesio en una relación molar de 40:30:30:0,02 en agua para preparar una segunda solución que contuviera metal a una concentración de 2M. Se conectó un recipiente que contenía la solución que contenía metal para entrar en el reactor, y un recipiente que contenía la segunda solución que contenía metal para entrar en el recipiente de la solución que contenía metal. Además, se prepararon y conectaron al reactor una solución de NaOH 4M y una solución acuosa de NH<sub>4</sub>OH a una concentración del 7 %, respectivamente.

55 Se añadieron 3 L de agua desionizada a un reactor de coprecipitación (capacidad: 5 L), se purgó el reactor con gas nitrógeno a una velocidad de 2 L/minuto para eliminar el oxígeno disuelto en el agua, y se formó una atmósfera no oxidante en el reactor. A continuación, se añadieron 100 ml de NaOH 4M, y la mezcla se mantuvo a pH 12,0 a una velocidad de agitación de 1.200 rpm a 60 °C. A continuación, se añadieron la solución que contenía el metal, la solución acuosa de NaOH y la solución acuosa de NH<sub>4</sub>OH a 180 ml/h, 180 ml/h y 10 ml/h, respectivamente, y se hicieron reaccionar durante 30 minutos para formar un cimiente de hidróxido de una primera solución que contenga metal. A continuación, se añadió la segunda solución que contenía metal al recipiente de la primera solución que contenía metal a 150 ml/h para inducir el crecimiento de la partícula de hidróxido e inducir la formación de un gradiente de concentración en el interior de la partícula. A continuación, la reacción se mantuvo durante 24 horas para hacer crecer el hidróxido metálico compuesto a base de níquel-manganeso-cobalto. Una partícula resultante del hidróxido metálico compuesto a base de níquel-manganeso-cobalto formado se separó, se lavó y, a

continuación, se secó en un horno a 120 °C para fabricar un precursor.

El precursor resultante formado se mezcló con hidróxido de litio como materia prima de litio y óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) como materia prima de tungsteno de tal forma que la relación molar de M(la suma de Ni, Mn y Co)Mg:Li:W fue 0,975:0,02:2,0:0,005. Además, se añadieron 0,5 partes en peso de óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) como aditivo de sinterización con respecto a 100 partes en peso del precursor. A continuación, se fabricó un óxido metálico compuesto de litio realizando un tratamiento térmico durante 10 horas a 820 °C bajo una atmósfera de oxígeno (presión parcial de oxígeno del 20%). El óxido metálico compuesto de litio y el agua destilada se mezclaron en una relación de 1:1 y se agitaron durante 10 minutos a una velocidad de 1.000 rpm, se eliminó el litio residual en una superficie y se secó durante 12 horas en un horno a 150 °C, fabricando así un material activo de electrodo positivo, ( $\text{Li}_{1,07}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{0,975}\text{Mg}_{0,02}\text{W}_{0,005}\text{O}_2$ ), con una estructura monolítica.

#### [Ejemplo comparativo 1-1: Fabricación de material activo de electrodos positivos]

En un reactor discontinuo de 5 L a 60 °C, se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en una relación molar de 60:20:20 en agua para preparar una solución que contenía metal a una concentración de 2 M. Se conectó un recipiente que contenía la solución que contenía metal para entrar en el reactor, y se prepararon y conectaron al reactor una solución de NaOH 4 M y una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a una concentración del 7 %, respectivamente. Se añadieron 3 L de agua desionizada a un reactor de coprecipitación (capacidad: 5 L), se purgó el reactor con gas nitrógeno a una velocidad de 2 L/minuto para eliminar el oxígeno disuelto en el agua, y se formó una atmósfera no oxidante en el reactor. A continuación, se añadieron 100 ml de NaOH 4M, y la mezcla se mantuvo a pH 12,0 a una velocidad de agitación de 1.200 rpm a 60 °C. A continuación, se añadieron la solución que contenía el metal, la solución acuosa de NaOH y la solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a 180 ml/h, 180 ml/h y 10 ml/h, respectivamente, y se hicieron reaccionar durante 24 horas para formar un hidróxido metálico compuesto a base de níquel-manganeso-cobalto como precursor.

El precursor se mezcló con hidróxido de litio como materia prima de litio de forma que la relación molar de Li:M (la suma de Ni, Mn y Co) fuera de 1:1,07 y, a continuación, se realizó un tratamiento térmico durante 10 horas a 820 °C bajo una atmósfera de oxígeno (presión parcial de oxígeno del 20 %) para fabricar un material activo de electrodo positivo, ( $\text{Li}_{1,07}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ ).

#### [Ejemplo comparativo 1-2: Fabricación de material activo de electrodos positivos]

El material activo del electrodo positivo, ( $\text{Li}_{1,07}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$ ), se fabricó por el mismo método que en el Ejemplo 1-1 anterior, salvo que el precursor, el hidrato de litio como materia prima de litio y el óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) como materia prima de tungsteno se utilizaron de forma que la relación molar de M(la suma de Ni, Mn y Co):Li:W fuera 0,95:2,0:0,05 en el Ejemplo 1-1 anterior.

#### [Ejemplo comparativo 1-3: Fabricación de material activo de electrodos positivos]

El material activo del electrodo positivo, ( $\text{Li}_{1,07}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{0,995}\text{W}_{0,005}\text{O}_2$ ), se fabricó por el mismo método que en el Ejemplo 1-1 anterior, excepto que el tratamiento térmico se realizó durante 10 horas a 1.050 °C en presencia de óxido de boro después de mezclar el precursor con hidróxido de litio y óxido de tungsteno en el Ejemplo 1-1 anterior.

#### [Ejemplos 2-1, 2-2 y Ejemplos comparativos 2-1 a 2-3: Fabricación de una batería secundaria de litio]

Se fabricó una batería secundaria de litio utilizando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo fabricados en los Ejemplos 1-1, 1-2 y los Ejemplos comparativos 1-1 a 1-3.

Específicamente, cada uno de los materiales activos del electrodo positivo fabricados en los Ejemplos 1-1, 1-2 y Ejemplos comparativos 1-1 a 1-3, negro de humo que es un material conductor, y PVDF que es un aglutinante se mezclaron en una relación de peso de 95:2,5:2,5 en un disolvente de N-metilpirrolidona para fabricar una composición para formar un electrodo positivo (viscosidad: 5.000 mPa-s), y la composición se aplicó sobre un colector de corriente de aluminio, se secó a 130 °C y se laminó para fabricar un electrodo positivo.

Además, el grafito natural como material activo del electrodo negativo, el negro de humo como material conductor y el PVDF como aglutinante se mezclaron en una relación de peso de 85:10:5 en un disolvente de N-metilpirrolidona (NMP) para fabricar una composición para formar un electrodo negativo, y la composición se aplicó sobre un colector de corriente de cobre para fabricar un electrodo negativo.

Se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo fabricados como se ha indicado anteriormente para fabricar un conjunto de electrodos, el conjunto de electrodos se colocó dentro de una carcasa y, a continuación, se inyectó un electrolito en la carcasa para fabricar una batería secundaria de litio. Aquí, el electrolito se fabricó disolviendo hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) a una concentración de 1,0 M en un disolvente orgánico consistente en EC/DMC/EMC en una relación de volumen de mezcla de 3:4:3.

**[Ejemplo de experimento 1: Observación de la estructura cristalina del material activo del electrodo positivo]**

5 El material activo del electrodo positivo fabricado en el Ejemplo 1-1 se observó con un microscopio electrónico de barrido, y un resultado del mismo se muestra en la FIG. 1.

10 Derivado de la FIG. 1, puede confirmarse que el material activo del electrodo positivo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 1-1 es una partícula primaria que tiene una estructura monolítica y una forma hexaédrica, y su tamaño es uniforme.

**[Ejemplo de experimento 2: Análisis del gradiente de concentración de elementos metálicos en el material activo del electrodo positivo]**

15 Para confirmar una distribución de elementos metálicos en una partícula de material activo de electrodo positivo fabricada en el Ejemplo 1-2 anterior, se realizó un grabado en el material activo utilizando HCl durante varios tiempos, y se analizaron las cantidades de elución de los elementos de acuerdo con el tiempo de grabado o el tiempo de disolución mediante análisis de plasma acoplado inductivamente (ICP). En la Tabla 1 se muestra el resultado.

20

[Tabla 1]

Tiempo de disolución (minutos)	Distancia desde la superficie de la partícula (µm)	Ejemplo 1-2 (relación molar)				
		Ni	Co	Mn	Mg	W
0	0	0,476	0,252	0,247	0,020	0,005
1	0,1	0,506	0,242	0,233	0,016	0,003
5	0,3	0,547	0,230	0,215	0,008	0
10	0,8	0,574	0,212	0,211	0,003	0
30	1,1	0,596	0,203	0,199	0,002	0
120	2,2 (centro de partículas)	0,612	0,196	0,192	0	0

Las posiciones de exploración de la Tabla 1 anterior se muestran en la FIG. 1.

25 Como resultado del experimento, se confirmó que Ni, Co y Mn están incluidos con un gradiente de concentración en el que la concentración de Ni disminuye y las concentraciones de Co y Mn aumentan desde el centro de la partícula de material activo hacia la superficie de la misma. El Mg estaba presente con un gradiente de concentración que disminuye desde la superficie de la partícula hacia el centro de la misma.

30 **[Ejemplo de experimento 2: Análisis del material activo del electrodo positivo]**

Se midió el tamaño medio de las partículas, el área superficial específica y la densidad de laminación del material activo del electrodo positivo fabricado en el Ejemplo 1-1, y el resultado se muestra en la Tabla 2 a continuación.

35 (1) Tamaño medio de partícula (D<sub>50</sub>): La partícula de material activo del electrodo positivo se introdujo en un dispositivo de medición del tamaño de las partículas por difracción láser (por ejemplo, Microtrac MT 3000) y, a continuación, se irradió una onda ultrasónica de unos 28 kHz con una potencia de 60 W para calcular el tamaño medio de partícula (D<sub>50</sub>) basándose en una distribución del tamaño de partícula al 50 % en el dispositivo de medición.

40 (2) Valor de la distribución del tamaño de partícula (D<sub>cnt</sub>): se midió el tamaño medio de partícula en un número inferior al 90 % (D<sub>n90</sub>), el tamaño medio de partícula en un número inferior al 10 % (D<sub>n10</sub>) y el tamaño medio de partícula en un número inferior al 50 % (D<sub>n50</sub>) del material activo del electrodo positivo fabricado en el Ejemplo 1-1 en un modo de absorción utilizando un analizador del tamaño de partícula Microtrac después de que el material activo del electrodo positivo fabricado en el Ejemplo 1-1 se dejara en agua destilada durante 3 horas y, a continuación, se calculó el valor de la distribución del tamaño de partícula de acuerdo con la Ecuación 1 siguiente.

45

[Ecuación 1]

$$D_{cnt} = [D_{n90} - D_{n10}] / D_{n50}$$

50

(3) Área de superficie específica BET: el área de superficie específica del material activo del electrodo positivo se midió utilizando el método BET, y concretamente, el área de superficie específica se calculó a partir de una cantidad de absorción de gas nitrógeno bajo una temperatura de nitrógeno líquido (77K) utilizando BELSORP-mini II de la

empresa BEL Japan.

(4) Densidad de laminación: la densidad de laminación se midió bajo una presión de 2 tonf/cm<sup>2</sup> utilizando un dispositivo de medición de la densidad de laminación (HPRM-A1, Han Tech Company Ltd.).

5 [Tabla 2]

Tipo	Ejemplo 1-1	Ejemplo 1-2	Ejemplo comparativo 1-1	Ejemplo comparativo 1-2	Ejemplo comparativo 1-3
Estructura de las partículas	Partícula primaria con estructura monolítica	Partícula primaria con estructura monolítica	Partícula secundaria	Partícula secundaria	Partícula primaria con estructura monolítica
Tamaño medio de partícula (D <sub>50</sub> ) (µm)	4,6	4,4	5,8 <sup>1)</sup>	5,3 <sup>1)</sup>	6,4
Valor de la distribución de tamaño de partícula (D <sub>cnt</sub> )	0,65	0,59	0,32	0,44	0,95
Área de superficie específica BET (m <sup>2</sup> /g)	0,15	0,21	1,45	1,84	0,12
Densidad de laminación (g/cc)	3,28	3,16	2,24	2,07	2,87

1) es el tamaño medio de una partícula secundaria

10 Con referencia a la Tabla 2, aunque cada uno de los materiales activos de electrodo positivo del Ejemplo 1-1 y del Ejemplo 1-2 eran partículas primarias que tenían una estructura monolítica, los materiales activos de electrodo positivo del Ejemplo comparativo 1-1 y del Ejemplo comparativo 1-2 eran partículas secundarias. Se confirmó que los materiales activos de electrodo positivo del Ejemplo 1-1 y del Ejemplo 1-2 tenían una densidad de laminación mayor que los materiales activos de electrodo positivo del Ejemplo Comparativo 1-1 y del Ejemplo Comparativo 1-2 en forma de partícula secundaria y tenían una densidad de laminación mayor que el material activo de electrodo positivo del Ejemplo Comparativo 1-3 en forma de partícula primaria con estructura monolítica.

15 **[Ejemplo de experimento 3: Evaluación del material activo del electrodo positivo]**

20 Una batería de moneda (electrodo negativo: metal Li) fabricada utilizando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo fabricados en el Ejemplo 1-1 y en los Ejemplos Comparativos 1-1 a 1-3 se cargó hasta una corriente constante (CC) de 0,1 C hasta 4,25 V a 25 °C, y después se cargó a una tensión constante (CV) de 4,25 V, realizando así una carga única hasta que una corriente de carga alcanzó 0,05 mAh. A continuación, se dejó la batería de botón durante 20 minutos y se descargó hasta 3,0 V a una corriente constante de 0,1 C para medir la capacidad de descarga del primer ciclo. A continuación, se evaluaron la capacidad de carga/descarga, la eficiencia de carga/descarga y la capacidad de velocidad tras cambiar la condición de descarga a 2 C. En la Tabla 3 se muestra el resultado.

25 [Tabla 3]

Tipo	Primera carga/descarga			tasa de 2C	
	Capacidad de carga (mAh/g)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Eficacia de carga/descarga (%)	Capacidad (mAh/g)	2,0C/0,1C (%)
Ejemplo 1-1	193,2	178,3	92,3	161,2	90,4
Ejemplo comparativo 1-1	195,1	177,5	91,0	156,9	88,3
Ejemplo comparativo 1-2	171,4	154,6	90,2	139,3	90,1
Ejemplo comparativo 1-3	190,5	168,4	88,4	142,0	84,3

En referencia a la Tabla 3, una batería de botón que incluye el material activo de electrodo positivo del Ejemplo 1-

1 mostró una eficiencia de carga/descarga, características de capacidad y capacidad de velocidad mejoradas que las baterías de botón que incluyen los materiales activos de electrodo positivo del Ejemplo Comparativo 1-1 al Ejemplo Comparativo 1-3.

5 **[Ejemplo de experimento 5: Evaluación de las características de la batería secundaria de litio]**

Las características de las baterías secundarias de litio (Ejemplo 2-1 y Ejemplos Comparativos 2-1 a 2-3) que incluyen respectivamente los materiales activos de electrodo positivo del Ejemplo 1-1 y de los Ejemplos Comparativos 1-1 a 1-3 se evaluaron mediante el método que se indica a continuación.

10

En concreto, la carga/descarga se realizó durante 300 veces en condiciones de 1 C/2 C dentro de un rango de tensión de conducción de 2,8 V a 4,15 V a una temperatura de 45 °C con respecto a la batería secundaria de litio.

15

Como resultado de ello, se midió una tasa de retención de la capacidad de ciclo, que es una relación entre una capacidad de descarga en el ciclo número 300 y una capacidad inicial después de realizar la carga/descarga 300 veces a alta temperatura (45 °C), y se muestra en la Tabla 4 a continuación.

[Tabla 4]

Tipo	tasa de retención de la capacidad (%) a alta temperatura (45°C) durante 300 ciclos
Ejemplo 2-1	90,4
Ejemplo comparativo 2-1	82,7
Ejemplo comparativo 2-2	67,1
Ejemplo comparativo 2-3	38,4

20

Como resultado del experimento, se confirmó que la batería secundaria de litio que utilizaba el material activo de electrodo positivo fabricado en el Ejemplo 2-1 presentaba características de salida superiores a temperatura ambiente y a alta temperatura y características de ciclo superiores en comparación con el Ejemplo comparativo 2-1 al Ejemplo comparativo 2-3.

REIVINDICACIONES

1. Un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, siendo el material activo de electrodo positivo una partícula primaria que tiene una estructura monolítica que incluye un óxido metálico compuesto de litio de Fórmula 1 a continuación, en donde la partícula primaria tiene un tamaño medio de partícula,  $D_{50}$ , de 2  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$  y una superficie específica Brunauer-Emmett-Teller, BET, de 0,15  $\text{m}^2/\text{g}$  a 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ :



en donde en la Fórmula 1, M1 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al y Mn, M2 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Mg, Ta, y Nb, M3 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W, Mo, y Cr, y  $1,0 < a \leq 1,5$ ,  $0 < x \leq 0,5$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0,002 \leq z \leq 0,03$ ,  $0 \leq w \leq 0,04$ ,  $0 < x + y \leq 0,7$ .

2. El material activo de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la Fórmula 1,  $0,4 < x + y \leq 0,7$ .

3. El material activo de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde al menos un elemento metálico de níquel, M1 y cobalto presenta un gradiente de concentración que cambia en el material activo.

4. El material activo de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 3, en donde:

el níquel, el M1 y el cobalto muestran independientemente un gradiente de concentración que cambia en todo el material activo;

la concentración de níquel disminuye con un gradiente de concentración en una dirección desde un centro del material activo hacia una superficie del mismo; y

las concentraciones de cobalto y M1 aumentan independientemente con un gradiente de concentración en la dirección desde el centro del material activo hacia la superficie del mismo.

5. El material activo de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el M1 es manganeso.

6. El material activo de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material activo de electrodo positivo tiene una forma poliédrica.

7. El material activo de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material activo de electrodo positivo tiene un valor de distribución de tamaño de partícula,  $D_{cnt}$ , que se define por la Ecuación 1 a continuación, de 0,5 a 1,0.

[Ecuación 1]

$$D_{cnt} = [D_{n90} - D_{n10}] / D_{n50}$$

en donde en la Ecuación 1,  $D_{n90}$ ,  $D_{n10}$  y  $D_{n50}$  son los tamaños medios de partículas medidos en el 90 %, 10 % y 50 %, respectivamente.

8. Un método de fabricación del material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de acuerdo con la reivindicación 1, el método comprende:

un paso de preparación de un precursor mezclando una materia prima de níquel, una materia prima de cobalto y una materia prima M1, en la que M1 es al menos un elemento seleccionado del grupo formado por Al y Mn, y realizando a continuación una reacción;

un paso de mezclado del precursor con una materia prima de litio y una materia prima M3, en la que M3 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W, Mo y Cr, de manera que una relación molar Li/Me, en la que Me=la suma de elementos metálicos en el precursor y el elemento M3, sea 2,0 o superior, y a continuación sinterizando a 700 °C a 900 °C en presencia de un aditivo de sinterización a base de boro; y

un paso de lavado de un producto obtenido como resultado de la sinterización de modo que la relación molar Li/Me', en la que Me'=la suma de elementos metálicos, excluido el litio, en el material activo de electrodo positivo, en el material activo de electrodo positivo finalmente fabricado sea de 1,0 a 1,5 y, a continuación, secando a 150 °C a 400 °C.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde una materia prima M2, en la que M2 es uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Mg, Ta y Nb, se añade además en la preparación del precursor o la sinterización.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el precursor se fabrica añadiendo un agente

complejante que contenga cationes de amonio y un compuesto básico a una solución que contenga metal, que se produce mezclando la materia prima de níquel, la materia prima de cobalto, y la materia prima M1, y llevando a cabo una reacción de coprecipitación.

- 5 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde se añade además a la solución que contiene metal una segunda solución que contiene metal que incluye la materia prima de níquel, la materia prima de cobalto y la materia prima de M1 en diferentes concentraciones de la solución que contiene metal.
- 10 12. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el aditivo de sinterización a base de boro incluye uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en ácido bórico, tetraborato de litio, óxido de boro y borato de amonio.
- 15 13. Un electrodo positivo para una batería secundaria, el electrodo positivo que comprende el material activo de electrodo positivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
14. Una batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 13.

DIBUJOS

FIG. 1

