

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 796**

51 Int. Cl.:

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2016** **PCT/KR2016/014003**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.06.2017** **WO17095152**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2016** **E 16871048 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024** **EP 3386014**

54 Título: **Material activo de cátodo para batería secundaria y batería secundaria que comprende el mismo**

30 Prioridad:

30.11.2015 KR 20150168676

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.12.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PARK, BYUNG CHUN;
JUNG, WANG MO;
CHOI, YOUNG CHEOL;
SHIN, JU KYUNG;
PARK, SANG MIN y
LEE, SANG WOOK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 991 796 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 comprende el mismo

5 [Campo técnico]

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que tiene estabilidad superficial de una partícula de material activo, estabilidad de una estructura interna y estabilidad interfacial mejorada entre un electrolito y el material activo, exhibiendo de este modo excelentes características de seguridad y vida útil de batería incluso bajo condiciones de alta temperatura y alto voltaje y una batería secundaria que incluye lo mismo.

[Antecedentes de la invención]

15 Conforme incrementa el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía está incrementando considerablemente. Entre las baterías secundarias, se comercializa y se usa ampliamente una batería secundaria de litio que tiene una alta densidad de energía y voltaje, una larga vida útil de ciclo y una baja tasa de autodescarga.

20 Sin embargo, la batería secundaria de litio tiene el problema de que su vida útil disminuye drásticamente conforme se repiten la carga y descarga. En particular, este problema es más grave a alta temperatura. Este es un fenómeno que se presenta debido a la descomposición de un electrolito, el deterioro de un material activo y un incremento en la resistencia interna de una batería debido a la humedad en la batería u otras razones.

25 Por consiguiente, un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que actualmente se investiga, desarrolla y usa vigorosamente es LiCoO_2 que tiene una estructura en capas. Aunque LiCoO_2 se usa más debido a sus excelentes características de vida útil y eficiencia de carga/descarga, existe una limitación para que LiCoO_2 se aplique a una tecnología para incrementar la capacidad de batería debido a su baja estabilidad estructural.

30 Como material activo de electrodo positivo para sustituir LiCoO_2 , se han desarrollado diferentes óxidos de metales de transición de litio tal como LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 y $\text{Li}(\text{Ni}_{x1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1})\text{O}_2$. Entre estos, LiNiO_2 tiene la ventaja de exhibir una alta capacidad de descarga como característica de batería. Sin embargo, LiNiO_2 tiene problemas ya que la síntesis es difícil con una reacción simple en estado sólido y la estabilidad térmica y las características de ciclo son bajas. También, los óxidos basados en litio-manganeso tal como LiMnO_2 y LiMn_2O_4 tienen ventajas que incluyen excelente estabilidad térmica y bajo costo. Sin embargo, los óxidos basados en litio-manganeso tienen problemas que incluyen baja capacidad y baja característica de alta temperatura. En particular, LiMn_2O_4 se comercializa en algunos productos de bajo costo, pero tiene una característica de vida útil inferior debido a la deformación estructural (distorsión de Jahn-Teller) provocada por Mn^{3+} . También, actualmente se está llevando a cabo una gran cantidad de investigación sobre LiFePO_4 para usarse en vehículos eléctricos híbridos (HEV) debido a su bajo costo y excelente estabilidad. Sin embargo, es difícil que LiFePO_4 se aplique a otros campos debido a la baja conductividad.

45 Debido a estas circunstancias, un material que actualmente se destaca más como material activo de electrodo positivo para sustituir LiCoO_2 es un óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto, $\text{Li}(\text{Ni}_{x2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2})\text{O}_2$ (aquí, x_2 , y_2 y z_2 son fracciones atómicas de elementos formadores de óxido independientes, y $0 < x_2 \leq 1$, $0 < y_2 \leq 1$, $0 < z_2 \leq 1$, y $0 < x_2 + y_2 + z_2 \leq 1$). Este material tiene la ventaja de que el material es menos costoso que LiCoO_2 y se puede usar a alta capacidad y alto voltaje. Sin embargo, el óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto tiene desventajas en que una capacidad de velocidad y una característica de vida útil a alta temperatura son inferiores.

50 La batería secundaria de litio que usa el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente en general tiene el problema de que la seguridad de una batería se deteriora o una característica de vida útil se deteriora drásticamente debido a una reacción exotérmica acompañada por deterioro de una estructura superficial del material activo y el colapso estructural repentino conforme se repiten la carga y descarga. En particular, este problema es más grave bajo condiciones de alta temperatura y alto voltaje. Esto se debe a que un electrolito se descompone debido a la humedad dentro de una batería u otras influencias o el material activo se deteriora debido a la inestabilidad de una superficie de electrodo positivo, y se incrementa la resistencia de interfaz entre el electrodo, incluido el material activo, y el electrolito.

60 Para resolver este problema, se han propuesto métodos para mejorar la estabilidad estructural y estabilidad superficial de un material activo en sí mismo al dopar o tratar superficialmente el material activo de electrodo positivo y mejorando la estabilidad interfacial entre un electrolito y el material activo. Sin embargo, los métodos no son satisfactorios en términos de sus efectos y procesabilidad.

65 También, con la creciente demanda de baterías de alta capacidad en la actualidad, existe una creciente necesidad de desarrollo de un material activo de electrodo positivo capaz de mejorar la seguridad de batería y la característica

de vida útil al asegurar la estructura interna y estabilidad superficial.

EP 2 720 305 A1 divulga un material activo de cátodo que tiene un tamaño de partícula adecuado y alta uniformidad, y un hidróxido compuesto de níquel como precursor del material activo de cátodo. Cuando se obtiene hidróxido compuesto de níquel por una reacción de cristalización, la nucleación se realiza al controlar una solución acuosa de nucleación que incluye un compuesto de metal, que incluye níquel, y un donante de iones de amonio de tal forma que el valor de pH a una temperatura de solución estándar de 25 °C se convierte en 12,0 a 14,0, después de lo cual, las partículas se cultivan al controlar una solución acuosa de crecimiento de partículas que incluye los núcleos formados de tal forma que el valor de pH a una temperatura de solución estándar de 25 °C se convierte en 10,5 a 12,0, y de tal forma que el valor de pH es menor que el valor de pH durante la nucleación. La reacción de cristalización se realiza en una atmósfera no oxidante al menos en un intervalo después de que el tiempo de procesamiento excede al menos 40 % del tiempo total del proceso de crecimiento de partículas desde el inicio del proceso de crecimiento de partículas donde la concentración de oxígeno es 1 % en volumen o menos, y con control de un requerimiento de potencia de agitación por unidad de volumen en un intervalo de 0,5 kW/m³ a 4 kW/m³ al menos durante el proceso de nucleación.

WO 2014/181891 A1 divulga un material activo de cátodo que se puede usar como material de cátodo para una batería recargable de electrolito no acuoso. Después de realizar la nucleación al controlar una solución acuosa para la nucleación que incluye un compuesto de metal que incluye al menos un metal de transición y un donante de iones de amonio de tal forma que el valor de pH sea 12,0 a 14,0 (proceso de nucleación), se provoca que los núcleos crezcan al controlar la solución acuosa para el crecimiento de partículas que incluye los núcleos de tal forma que el valor de pH sea menor que en el proceso de nucleación y sea 10,5 a 12,0 (proceso de crecimiento de partículas). Al hacer esto, la atmósfera de reacción en el proceso de nucleación y al comienzo del proceso de crecimiento de partículas es una atmósfera no oxidante, y en el proceso de crecimiento de partículas, el control de la atmósfera por el cual la atmósfera de reacción se cambia de esta atmósfera no oxidante a una atmósfera oxidante, y entonces se cambia nuevamente a una atmósfera no oxidante se realiza al menos una vez. El material activo de cátodo se obtiene con las partículas de hidróxido compuestas que se obtienen por este tipo de reacción de cristalización como precursor.

EP 2 717 361 A1 divulga un método para producir un hidróxido compuesto de metal de transición que comprende al menos un metal de transición seleccionado de Ni, Co y Mn, y al menos un elemento aditivo seleccionado de elementos de metal de transición, recubierto con un compuesto que contiene el elemento aditivo, y que sirve como precursor de un material activo de electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso, el método que comprende: un paso de producción de partículas de hidróxido compuesto que incluye un paso de nucleación de formación de núcleos y una etapa de crecimiento de partículas del crecimiento de un núcleo formado; y un paso de recubrimiento que forma un material de recubrimiento que contiene un óxido o hidróxido de metal sobre las superficies de partículas de hidróxido compuesto obtenidas a través del paso aguas arriba.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Un primer objeto técnico de la presente invención es proporcionar un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria que tiene estabilidad superficial de una partícula de material activo, estabilidad de una estructura interna y estabilidad interfacial mejorada entre un electrolito y el material activo, exhibiendo de este modo excelentes características de seguridad y vida útil de batería incluso bajo condiciones de alta temperatura y alto voltaje.

Un segundo objeto 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 incluye el material activo de electrodo positivo.

[Solución técnica]

Los problemas anteriores se resuelven de acuerdo con las reivindicaciones independientes. Otras realizaciones resultan de las subreivindicaciones.

Para lograr los objetos anteriores, de acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, el material activo de electrodo positivo que comprende una partícula de óxido de metal compuesto de litio representada por la fórmula 1 a continuación.

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

En la Fórmula 1,

$1,0 \leq a \leq 1,5$, $0 < x \leq 0,5$, $0 < y \leq 0,5$, $0,002 \leq w \leq 0,1$, $0 < z \leq 0,03$, $0 < x+y \leq 0,7$.

M1 es uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en Mg, Y, Zn, In y Mn;
 M2 es uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Ta, Hf, Sn, Cr, Sb, Ru, Gd, y Os,
 M3 es uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en W, V, Nb, Nd, y Mo, y
 donde M1 se distribuye de modo que una pendiente promedio de un perfil de concentración de una superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio a una sección de porción central de la misma es 0 o positiva (+);
 y M2 y M3 se distribuyen independientemente de modo que una pendiente promedio de un perfil de concentración de una superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio a una sección de porción central de la misma es negativa (-).

De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria, una batería secundaria de litio,

Otros detalles de las realizaciones de la presente invención se incluyen en la descripción detallada más adelante.

[Efectos ventajosos]

De acuerdo con la presente invención, un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria tiene excelente estabilidad superficial de partícula y estabilidad de estructura interna y estabilidad interfacial mejorada entre un electrolito y el material activo. Debido a que una batería secundaria de acuerdo con la presente invención incluye el material activo de electrodo positivo que tiene las características descritas anteriormente, se pueden exhibir excelentes características de seguridad y vida útil de batería incluso bajo condiciones de alta temperatura y alto voltaje.

[Mejor modo]

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle para ayudar a la comprensión de la presente invención.

Los términos o palabras usadas en la presente especificación y las reivindicaciones no se van a interpretar de manera limitada como significados generales o de diccionario y se deben interpretar como significados y conceptos que son consistentes con la idea técnica de la presente invención con base en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente conceptos de términos para describir su invención de la mejor manera.

De acuerdo con una realización de la presente invención, un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, el material activo de electrodo positivo que comprende una partícula de óxido de metal compuesto de litio representada por la fórmula 1 a continuación.



En la Fórmula 1,

$$1.0 \leq a \leq 1.5, 0 < x \leq 0.5, 0 < y \leq 0.5, 0.002 \leq w \leq 0.1, 0 < z \leq 0.05, 0 < x+y \leq 0.7.$$

M1 es uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en Mg, Y, Zn, In y Mn;
 M2 es uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Ta, Hf, Sn, Cr, Sb, Ru, Gd, y Os,
 M3 es uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en W, V, Nb, Nd, y Mo, y
 donde M1 se distribuye de modo que una pendiente promedio de un perfil de concentración de una superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio a una sección de porción central de la misma es 0 o positiva (+);
 y M2 y M3 se distribuyen independientemente de modo que una pendiente promedio de un perfil de concentración de una superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio a una sección de porción central de la misma es negativa (-).

En la presente invención, al fabricar el material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, al examinar una preferencia de posición en una partícula de material activo de electrodo positivo de acuerdo con una cantidad de energía superficial de un elemento, y al permitir que el elemento correspondiente exhiba un perfil de concentración optimizado desde una superficie de la partícula de material activo de electrodo positivo a una sección central de la misma, se permite que el material activo de electrodo positivo tenga estabilidad superficial mejorada de la partícula de material activo y estabilidad de una estructura interna y estabilidad interfacial mejorada entre un electrolito y el material activo. Como resultado, una batería secundaria, que es el producto final, puede exhibir excelentes características de seguridad y vida útil de batería incluso bajo condiciones de alta temperatura y alto voltaje.

En el material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente invención, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir un compuesto de la fórmula 1 a continuación.



En la fórmula 1, M1 es un elemento metálico cuya energía superficial (ΔE_{surf}) calculada por la ecuación 1 más adelante es -0,5 eV o mayor, M2 es un elemento metálico cuya energía superficial (ΔE_{surf}) calculada por la ecuación 1 más adelante es -1,5 eV o mayor y menor de -0,5 eV, M3 es un elemento metálico cuya energía superficial (ΔE_{surf}) calculada por la ecuación 1 más adelante es menor que -1,5 eV, y $1,0 \leq a \leq 1,5$, $0 < x \leq 0,5$, $0 < y \leq 0,5$, $0 < z \leq 0,05$, $0,002 \leq w \leq 0,1$, $0 < x+y \leq 0,7$.

En la presente invención, la energía superficial (E_{surf}) calculada por la ecuación 1 más adelante puede representar un grado al cual un elemento metálico se orienta hacia la superficie más externa o la porción central de la partícula de óxido de metal compuesto de litio.

[Ecuación 1]

$$\Delta E_{\text{surf}} = E_{\text{surf2}} - E_{\text{surf1}}$$

$$= (E_{\text{bloque2}} - E_{\text{volumen}}) - (E_{\text{bloque1}} - E_{\text{volumen}})$$

En la ecuación 1 anterior, E_{surf2} representa un grado al cual un elemento metálico se orienta hacia la superficie más externa de la partícula de óxido de metal compuesto de litio, y E_{surf1} representa un grado al cual el elemento metálico se orienta hacia una porción central, es decir, el centro, de la partícula de óxido de metal compuesto de litio. E_{surf1} y E_{surf2} representan una diferencia entre los valores de energía de un modelo de bloque y la energía de un modelo volumétrico cuando el elemento metálico se ubica en la porción central y la superficie más externa de la partícula de óxido de metal compuesto de litio. E_{bloque1} es la energía de un modelo de bloque de la partícula de óxido de metal compuesto de litio cuando el elemento metálico está en la porción central de la partícula de óxido de metal compuesto de litio. E_{bloque2} es la energía de un modelo de bloque de la partícula de óxido de metal compuesto de litio cuando el elemento metálico está en la superficie más externa de la partícula de óxido de metal compuesto de litio. E_{volumen} es la energía de un modelo volumétrico que corresponde a cada uno de los modelos de bloque y se calcula estequiométricamente independientemente de la posición del elemento metálico en el óxido de metal compuesto de litio.

Como el valor de energía superficial (ΔE_{surf}) calculado por la ecuación 1 anterior exhibe un valor positivo mayor, indica que un elemento metálico tiene la propiedad de tender a ubicarse en la porción central de la partícula de óxido de metal compuesto de litio. Por el contrario, como el valor de energía superficial exhibe un valor negativo más bajo, indica que un elemento metálico tiene la propiedad de tender a ubicarse en la superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio. En consecuencia, el elemento metálico cuya energía superficial exhibe un valor positivo se difunde a la porción central de la partícula de óxido de metal compuesto de litio. Además, el elemento metálico cuya energía superficial exhibe un valor negativo se infiltra en la superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio. Como el valor de energía superficial está más cerca de 0, significa que un elemento metálico no exhibe una orientación hacia la superficie o la porción central. Es decir, como el valor de energía superficial está más cerca de 0, un elemento metálico se puede distribuir uniformemente a una concentración constante en toda la partícula de óxido de metal compuesto de litio. En la presente invención, un valor de energía superficial de un elemento metálico se puede determinar a través del cálculo de modelado por un método de transformada de Fourier discreta de electrodo positivo (DFT).

En la presente invención, un perfil de concentración se refiere a una gráfica que muestra un contenido de un elemento metálico dentro de una profundidad desde una superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hasta una porción central de la misma cuando el eje x indica la profundidad desde la superficie de partícula hasta la porción central y el eje y indica el contenido del elemento metálico. Por ejemplo, una pendiente promedio positiva de un perfil de concentración significa que una cantidad relativamente mayor de un elemento metálico correspondiente se ubica en una sección de porción central de la partícula de óxido de metal compuesto de litio que en una porción de superficie de la partícula, y una pendiente promedio negativa de la misma significa que una cantidad relativamente mayor de un elemento metálico se ubica en la porción de superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio que en la sección de porción central de la misma. De acuerdo con la presente invención, se puede verificar un perfil de concentración usando métodos tal como espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) (también referida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), un microanalizador de sonda electrónica (EPMA), un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) o espectrometría de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo (ToF-SIMS). Específicamente, cuando se verifica un perfil de un elemento metálico en el óxido de metal compuesto de litio usando la XPS, se puede medir una relación atómica de un metal para cada tiempo de grabado en tanto que se graba el material activo en una dirección desde una superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hacia una porción central de la misma, y se puede confirmar un perfil de concentración del elemento metálico a partir de esto.

Específicamente, en el material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente invención, M1, que es el elemento metálico cuya energía superficial (E_{surf}) es -0,5 eV o mayor, se puede incluir para tener un valor de concentración individual, es decir, la misma concentración a la cual la pendiente del perfil

de concentración es 0, en toda la partícula de óxido de metal compuesto de litio o se puede incluir de modo que el perfil de concentración tenga una pendiente promedio positiva (+) desde la superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hasta la sección de porción central de la misma. Más específicamente, el M1 puede tener energía superficial de -0,5 a 0,5 eV. Por consiguiente, M1 puede no tener casi ninguna orientación hacia la superficie o el centro de la partícula y estar incluido en un contenido uniforme en toda la partícula de óxido de metal compuesto de litio, exhibiendo así una estabilidad de estructura interna superior de la partícula de óxido de metal compuesto de litio.

Específicamente, M1 que satisface la condición de energía superficial anterior puede incluir cualquiera o dos o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, Y, Zn, In y Mn. El M1 puede mejorar la estabilidad cristalina del material activo y mejorar la vida útil y las características de alta temperatura de una batería.

En el óxido de metal compuesto de litio de la fórmula 1, M1 se puede incluir en un contenido que corresponde a y, es decir, un contenido de $0 < y \leq 0,5$. Cuando y es 0, no se puede obtener un efecto de mejora de acuerdo con la inclusión de M1, y cuando y excede 0,5, existe la preocupación de que una característica de salida y una característica de capacidad de una batería puedan deteriorarse. En consideración de lo notable del efecto de mejorar una característica de batería de acuerdo con la inclusión del elemento M1, M1 se puede incluir en un contenido de, más específicamente, $0,1 < y \leq 0,2$.

En el material activo de electrodo positivo, M2, que es el elemento metálico cuya energía superficial es -1,5 eV o mayor y menor que -0,5 eV, más específicamente, -1,5 eV a -1,0 eV, se puede distribuir de modo que una pendiente promedio de un perfil de concentración es negativa (-) de una superficie de la partícula de material activo de electrodo positivo hacia una porción central de la misma. M2 cuya energía superficial satisface las condiciones anteriores tiene una orientación hacia la superficie. Sin embargo, M2 tiene una orientación más baja hacia la superficie y una orientación más alta hacia el centro en comparación con M3, y un valor absoluto de una pendiente promedio de un perfil de concentración de M2 puede ser más pequeño en comparación con M3.

En una estructura cristalina del óxido de metal compuesto de litio, M2 que satisface las condiciones de energía superficial anteriores puede sustituir parte de Ni, Co o M1 y estar presente en una posición en la cual Ni, Co o M1 deben estar presentes. De manera alternativa, M2 se puede dopar en el óxido de metal compuesto de litio. El M2 también puede reaccionar con el litio presente en una superficie del óxido de metal compuesto de litio y formar un óxido de litio. Más específicamente, M2 que satisface las condiciones de energía superficial anteriores puede incluir cualquiera o dos o más seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Ta, Hf, Sn, Cr, Sb, Ru, Gd y Os, y más específicamente, puede ser Ti o Zr.

En la partícula de óxido de metal compuesto de litio de la fórmula 1, M2 se puede incluir en un contenido que corresponde a z, es decir, un contenido de $0 < z \leq 0,05$. Cuando el contenido de M2 es 0 o excede 0,05, puede no ser fácil lograr estabilidades de una superficie y una estructura interna del óxido de metal compuesto de litio. Como resultado, el efecto de mejorar las características de producción y vida útil puede ser insignificante. En consideración de la estabilidad superficial de la partícula de óxido de metal compuesto de litio de acuerdo con el control de un contenido de M2 y lo notable del efecto de mejorar una característica de batería como resultado de los mismo, M2 se puede incluir en un contenido de, más específicamente, $0 < z \leq 0,02$.

En el material activo de electrodo positivo, M3, que es el elemento metálico cuya energía superficial es menor de -1,5 eV, más específicamente, -1,8 eV a -4,0 eV, tiene una alta orientación hacia la superficie. Por lo tanto, M3 está presente a una alta concentración en el lado de superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio, mejorando de este modo la estabilidad superficial del óxido de metal compuesto de litio.

Específicamente, M3 que satisface las condiciones de energía superficial anteriores es un elemento que corresponde al grupo 6 (grupo VIB) de la tabla periódica y se puede introducir en el lado de superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio cuando se fabrica la partícula de óxido de metal compuesto de litio y reorganizar la estructura cristalina. Por consiguiente, M3 puede permitir simultáneamente que el óxido de metal compuesto de litio tenga una estructura cristalina más estable y suprimir un crecimiento de partículas durante un proceso de sinterización. En una estructura cristalina de la partícula de óxido de metal compuesto de litio, M3 puede sustituir parte de Ni, Co o M1 y estar presente en una posición en la cual Ni, Co o M1 deben estar presentes o puede reaccionar con el litio presente en la superficie de partícula y formar un óxido de litio. Por consiguiente, el tamaño de grano de cristal se puede controlar al ajustar un contenido y un tiempo de entrada de M3. Más específicamente, M3 puede ser cualquiera o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W, V, Nb, Nd y Mo, y más específicamente, puede ser al menos un elemento de W y Nb. Entre estos, M3 puede ser excelente en términos de mejorar una característica de salida cuando M3 es W y en términos de durabilidad a alta temperatura cuando M3 es Nb.

En la partícula de óxido de metal compuesto de litio de la fórmula 1, M3 se puede incluir en un contenido que corresponde a w, es decir, un contenido de $0,002 \leq w \leq 0,1$. Cuando el contenido de M3 es menor que 0,002 o excede 0,1, puede no ser fácil lograr la estabilidad superficial de la partícula de óxido de metal compuesto de litio y, como resultado, el efecto de mejorar las características de producción y vida útil puede ser insignificante. En

consideración de la estabilidad superficial de la partícula de óxido de metal compuesto de litio de acuerdo con el control de un contenido de M3 y lo notable del efecto de mejorar una característica de batería como resultado de los mismo, M3 se puede incluir en un contenido de, más específicamente, $0,005 < w \leq 0,5$.

En la partícula de óxido de metal compuesto de litio de la fórmula 1, Li se puede incluir en un contenido que corresponde a a, es decir, $1,0 \leq a \leq 1,5$. Cuando a es menor que 1,0, existe la preocupación de que la capacidad se pueda deteriorar, y cuando a excede 1,5, la partícula se sinteriza en un proceso de sinterización y puede ser difícil fabricar un material activo. En consideración del equilibrio entre lo notable del efecto de mejorar una característica de capacidad de un material activo de electrodo positivo de acuerdo con el control del contenido de Li y la sinterizabilidad al fabricar el material activo, el Li se puede incluir en un contenido de, más específicamente, $1,0 \leq a \leq 1,15$.

En el óxido de metal compuesto de litio de la fórmula 1, Ni se puede incluir en un contenido que corresponde a 1-x-y, es decir, un contenido de $0,3 \leq 1-x-y < 1$. Cuando 1-x-y es menor que 0,3, existe la preocupación de que la característica de capacidad se pueda deteriorar, y cuando 1-x-y excede 1, existe la preocupación de que la estabilidad a alta temperatura se pueda deteriorar. En consideración de lo notable del efecto de mejorar la característica de capacidad de acuerdo con la inclusión de Ni, el Ni se puede incluir en un contenido de, más específicamente, $0,35 \leq 1-x-y < 0,8$.

También, en el óxido de metal compuesto de litio de la fórmula 1 anterior, Co se puede incluir en un contenido que corresponde a x, es decir, un contenido de $0 \leq x < 0,5$. Cuando x es 0, existe la preocupación de que la característica de capacidad se pueda deteriorar y cuando x excede 0,5, existe la preocupación de que el costo se pueda incrementar. En consideración de lo notable del efecto de mejorar la característica de capacidad de acuerdo con la inclusión de Co, el Co se puede incluir en un contenido de, más específicamente, $0,1 \leq x < 0,35$.

La partícula de óxido de metal compuesto de litio de acuerdo con una realización de la presente invención puede tener una estructura de núcleo-cubierta que incluye un núcleo y una cubierta formada en una superficie del núcleo.

Específicamente, en la partícula de óxido de metal compuesto de litio de acuerdo con una realización de la presente invención, el núcleo se refiere a una región que está presente dentro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio y está cerca del centro de la partícula excepto la superficie de la partícula. También, el núcleo puede ser una región que está presente dentro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio y es capaz de mantener una estructura cristalina regular. Específicamente, el núcleo puede ser una región que corresponde a una distancia desde el centro de la partícula hasta la superficie de la misma (r_{in}), que es una distancia de 0 % a menos de 100 %, más específicamente, 0 % a 70 % de un radio de la partícula desde el centro de la partícula. De acuerdo con la presente invención, "cubierta" se refiere a una región cercana a la superficie excepto el centro de la partícula o el interior de la partícula. La cubierta puede ser una región en la que la estructura cristalina regular no se mantiene debido a una limitación geométrica de la misma. Específicamente, la cubierta puede ser una región que corresponde a una distancia desde la superficie de la partícula hasta el centro de la misma (r_{sur}), que es una distancia de 0 % a menos de 100 %, más específicamente, 0 % a 30 % del radio de la partícula desde la superficie de la partícula.

Más específicamente, la partícula de óxido de metal compuesto de litio que tiene la estructura de núcleo-cubierta puede incluir el núcleo y la cubierta en una relación de volumen de 50:50 a 80:20. Cuando la relación de volumen del núcleo y la cubierta excede el intervalo anterior, el efecto de mejorar la estabilidad del material activo de acuerdo con el control de posición de un elemento metálico puede ser insignificante.

En la presente invención, el núcleo y la cubierta se pueden diferenciar usando un resultado de análisis de difracción X de la partícula de óxido de metal compuesto de litio.

Más específicamente, en la partícula de óxido de metal compuesto de litio que tiene la estructura de núcleo-cubierta, M1, que es el elemento metálico cuya energía superficial (ΔE_{surf}) es -0,5 eV o mayor, más específicamente, -0,5 eV a 0,5 eV, se puede incluir a una concentración individual en toda la partícula de óxido de metal compuesto de litio.

Además, M2, que es el elemento metálico cuya energía superficial es -1,5 eV o mayor y menor que -0,5 eV, más específicamente, -1,5 eV a 1,0 eV, se puede incluir a una concentración de 1 a 25 % en mol en el núcleo y a una concentración de 75 a 99 % en mol en la cubierta. El elemento metálico cuya energía superficial satisface las condiciones anteriores tiene una orientación hacia la superficie de la partícula o una orientación más baja hacia la superficie y una orientación más alta hacia el centro en comparación con M3. Cuando M2 se incluye en la partícula de óxido de metal compuesto de litio con las condiciones de contenido anteriores, se puede exhibir estabilidad superficial y estabilidad de estructura interna de la partícula de óxido de metal compuesto de litio.

M3, que es el elemento metálico cuya energía superficial es menor de -1,5 eV, más específicamente, -1,5 eV a -4,0 eV, se puede incluir a una concentración de 1 a 10 % en mol en el núcleo y de 90 a 99 % en mol en la cubierta. El M3 cuya energía superficial satisface las condiciones anteriores tiene una alta orientación hacia la superficie de

la partícula, y cuando el M3 se incluye en la partícula de óxido de metal compuesto de litio con las condiciones de contenido anteriores, se puede exhibir una excelente estabilidad superficial de la partícula de óxido de metal compuesto de litio.

- 5 En el material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente invención, al menos un elemento de metal de níquel y cobalto incluido en el óxido de metal compuesto de litio de la fórmula 1 puede exhibir un gradiente de concentración que incrementa o disminuye en la partícula de material activo de electrodo positivo.

10 Específicamente, en el material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente invención, al menos un elemento metálico de níquel y cobalto puede tener un gradiente de concentración en el cual la concentración de metal cambia continuamente a lo largo de la partícula de material activo, y una pendiente del gradiente de concentración del elemento metálico puede exhibir uno o más valores. Al tener un gradiente de concentración continuo de esta manera, debido a que una región límite de fase aguda no está presente desde el centro hasta la superficie, se estabiliza una estructura cristalina y se incrementa la estabilidad térmica. Cuando la
15 pendiente del gradiente de concentración de un metal es constante, el efecto de mejorar la estabilidad estructural se puede mejorar aún más. También, al variar una concentración de cada uno de los metales dentro de la partícula de material activo por un gradiente de concentración, las características de un metal correspondiente se pueden utilizar fácilmente y por lo tanto, el efecto del material activo de electrodo positivo que mejora el rendimiento de la batería se puede mejorar aún más.

20 En la presente invención, "una concentración de un metal exhibe un gradiente de concentración que cambia continuamente" significa que una concentración de un metal está presente a una distribución de concentración que cambia gradualmente en toda la partícula. Específicamente, en la distribución de concentración, un cambio en la concentración de metal por 1 μm , más específicamente, 0,1 μm en una partícula puede ser un gradiente de
25 concentración, es decir, una diferencia de concentración, de 0,1 % atómico a 30 % atómico, más específicamente, 0,1 % atómico a 20 % atómico, e incluso más específicamente, 1 % atómico a 10 % atómico, con base en un peso atómico total de un metal correspondiente incluido en el óxido de metal compuesto de litio.

30 Más específicamente, en el óxido de metal compuesto de litio, una concentración de níquel incluida en el óxido de metal compuesto de litio puede disminuir con un gradiente de concentración continuo en una dirección desde un centro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hacia una superficie de la partícula. Aquí, una pendiente del gradiente de concentración de níquel puede ser constante desde el centro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hacia la superficie. De esta manera, cuando la concentración de níquel permanece alta en el centro de partícula en la partícula de óxido de metal compuesto de litio y la concentración de níquel incluye un
35 gradiente de concentración que disminuye gradualmente hacia la superficie de la partícula, se puede mejorar la estabilidad térmica del óxido de metal compuesto de litio.

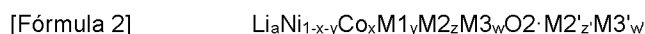
40 En el óxido de metal compuesto de litio, una concentración de cobalto incluida en el óxido de metal compuesto de litio puede incrementar con un gradiente de concentración continuo en una dirección desde el centro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hacia la superficie de la partícula. Aquí, una pendiente del gradiente de concentración del óxido de metal compuesto de litio puede ser constante desde el centro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hacia la superficie. De esta manera, cuando la concentración de cobalto permanece baja en el centro de la partícula en la partícula de óxido de metal compuesto de litio y la concentración de cobalto tiene un gradiente de concentración que incrementa gradualmente hacia la superficie de la partícula, se pueden
45 mejorar las características de capacidad y salida del material activo de electrodo positivo mientras se reduce una cantidad de uso de cobalto.

50 En el óxido de metal compuesto de litio, el níquel y cobalto pueden exhibir independientemente un gradiente de concentración que cambia a lo largo de la partícula de óxido de metal compuesto de litio. La concentración de níquel puede disminuir con un gradiente de concentración continuo en la dirección desde el centro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hacia la superficie de la misma. La concentración de cobalto puede incrementar independientemente con un gradiente de concentración continuo en la dirección desde el centro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hacia la superficie de la misma. De esta manera, al incluir un gradiente de concentración combinado, en el cual la concentración de níquel disminuye y la concentración de
55 cobalto aumenta hacia la superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio en todo el óxido de metal compuesto de litio, se puede mejorar la estabilidad térmica mientras se mantiene una característica de capacidad del óxido de metal compuesto de litio.

60 El óxido de metal compuesto de litio de acuerdo con una realización de la presente invención puede incluir al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en M2 y M3; o una capa de recubrimiento que incluye un óxido de litio formado debido a una reacción entre el al menos un elemento metálico y litio en una superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio debido a la difusión hacia la superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio de acuerdo con las orientaciones superficiales de M2 y M3 en un proceso de fabricación de lo mismo.

65 Cuando el óxido de metal compuesto de litio incluye además una capa de recubrimiento que incluye M2 o M3

difundido hacia la superficie, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir un óxido de metal compuesto de litio que tiene una composición representada por la fórmula 2 a continuación:



En la fórmula 2, M1, M2, M3, a, x, y, z y w son los mismos que aquellos definidos anteriormente, M2' y M3' son respectivamente M2 y M3 ubicados en la superficie del óxido de metal compuesto de litio, w' y z' son respectivamente cantidades de recubrimiento de M3' y M2', w' es 0,01 a 10 % atómico con base en la cantidad total de M3, y z' es 5 a 30 % atómico con base en la cantidad total de M2.

Cuando la cantidad de recubrimiento es demasiado pequeña, un efecto de mejora debido al recubrimiento puede ser insignificante, y cuando la cantidad de recubrimiento es demasiado grande, existe la preocupación de que la estabilidad estructural se pueda deteriorar relativamente debido a una disminución en la cantidad distribuida dentro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio. De acuerdo con la presente invención, el recubrimiento del elemento metálico se refiere a que el elemento metálico se absorbe físicamente o se acopla químicamente a la superficie del óxido de metal compuesto de litio.

Cuando la capa de recubrimiento incluye un óxido de litio formado debido a una reacción entre el elemento metálico M2 o M3 y litio, específicamente, el óxido de litio puede incluir un compuesto de la fórmula 3 a continuación:



En la fórmula 3, M2 es cualquiera o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Ta, Hf, Sn, Cr, Sb, Ru, Gd y Os, M3 es cualquiera o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W, V, Nb, Nd y Mo, $2 \leq m \leq 10$, n es una suma de los números de oxidación de M2 y M3, y $0 \leq p \leq 1$.

El material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente invención que tiene la estructura anterior puede tener un tamaño de partícula promedio (D_{50}) de 4 μm a 20 μm . Cuando el tamaño de partícula promedio del material activo de electrodo positivo es menor que 4 μm , existe la preocupación de que la estabilidad estructural de la partícula de material activo de electrodo positivo se pueda deteriorar, y cuando el tamaño de partícula promedio del material activo de electrodo positivo excede 20 μm , existe la preocupación de que una característica de salida de una batería secundaria se pueda deteriorar. En consideración de lo notable de un efecto de mejora de acuerdo con el control simultáneo de una distribución de concentración de un elemento de metal en la partícula de material activo de electrodo positivo y un tamaño de partícula promedio del material activo, el tamaño de partícula promedio del material activo de electrodo positivo puede ser de 5 μm a 18 μm . En la presente invención, el tamaño de partícula promedio (D_{50}) del material activo de electrodo positivo se puede definir como un tamaño de partícula con base en una distribución de tamaño de partícula al 50 %. De acuerdo con la presente invención, el tamaño de partícula promedio (D_{50}) de la partícula de material activo de electrodo positivo se puede medir usando, por ejemplo, observación de microscopía electrónica usando microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) o similar o usando un método de difracción láser. Más específicamente, cuando el tamaño de partícula promedio (D_{50}) se mide usando el método de difracción láser, las partículas de material activo de electrodo positivo se pueden dispersar en un medio de dispersión, las partículas dispersadas se pueden introducir en un dispositivo de medición de tamaño de partícula de difracción láser comercialmente disponible (por ejemplo, Microtrac MT 3000), y entonces se puede irradiar una onda ultrasónica de aproximadamente 28 kHz con una salida de 60 W para calcular el tamaño de partícula promedio (D_{50}) con base en una distribución de tamaño de partícula al 50 % en el dispositivo de medición.

El material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente invención puede tener un área de superficie específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de 0,3 m^2/g a 1,9 m^2/g .

Cuando el área de superficie específica de BET excede 1,9 m^2/g , existen preocupaciones sobre el deterioro de la dispersabilidad de los materiales activos de electrodo positivo en la capa de material activo debido a la condensación entre los materiales activos de electrodo positivo y un aumento de la resistencia en un electrodo. Cuando el área de superficie específica BET es menor de 0,3 m^2/g , existen preocupaciones sobre el deterioro de la dispersabilidad del propio material activo de electrodo positivo y el deterioro de la capacidad. En la presente invención, el área de superficie específica del material activo de electrodo positivo se mide usando un método BET. Específicamente, el área de superficie específica se puede calcular a partir de una cantidad de absorción de gas nitrógeno a una temperatura de nitrógeno líquido (77K) usando BELSORP-mini II de BEL Japan Company.

El material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente invención satisface simultáneamente las condiciones del tamaño de partícula promedio y el área de superficie específica BET, exhibiendo de este modo excelentes características de capacidad y carga/descarga. Más específicamente, el material activo de electrodo positivo puede tener un tamaño de partícula promedio (D_{50}) de 4 μm a 15 μm y un área de superficie específica BET de 0,5 m^2/g a 1,5 m^2/g . De acuerdo con la presente invención, el área de superficie específica del material activo de electrodo positivo se mide usando el método BET. Específicamente, el área de superficie específica se puede calcular a partir de una cantidad de absorción de gas nitrógeno a una temperatura

de nitrógeno líquido (77K) usando BELSORP-mini II de BEL Japan Company.

El material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente invención puede tener una densidad de compactación igual o mayor que 1,7 g/cc o 1,7 g/cc a 2,8 g/cc. Al tener una alta densidad de compactación en el intervalo anterior, se puede exhibir una característica de alta capacidad. De acuerdo con la presente invención, la densidad de compactación del material activo de electrodo positivo se puede medir usando un dispositivo de medición de densidad de compactación general y, específicamente, se puede medir usando un probador de compactación de SEISHIN Enterprise Co. Ltd.

El material activo de electrodo positivo de acuerdo con una realización de la presente invención que tiene la estructura y las propiedades físicas anteriores se puede fabricar mediante un método de precipitación húmeda y específicamente, se puede fabricar con un método de coprecipitación de acuerdo con un método de formación de un precursor.

Específicamente, un método para fabricar el material activo de electrodo positivo usando el método de coprecipitación incluye un paso de preparar un precursor al adicionar un agente de formación de complejos que contiene catión amonio y un compuesto básico a una solución que contiene metal, que se produce al mezclar una materia prima de níquel, una materia prima de cobalto y una materia prima M1 (aquí, M1 es un elemento metálico cuya energía superficial (E_{surf}) es -0,5 eV o mayor, específicamente, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Y, Zn, In y Mn), y al realizar una reacción (paso 1), y un paso de mezclar el precursor con una materia prima de litio y entonces sinterizar a 700 °C a 1.200 °C (paso 2). Aquí, una materia prima M2 y una materia prima M3 (aquí, M2 es un elemento metálico cuya energía superficial es -1,5 eV o mayor y menor que -0,5 eV, específicamente, cualquiera o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Ta, Hf, Sn, Cr, Sb, Ru, Gd y Os, y M3 es un elemento metálico cuya energía superficial es menor que -1,5 eV, específicamente, cualquiera o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W, V, Nb, Nd y Mo) se pueden adicionar adicionalmente cuando se fabrica la solución que contiene metal o mezclar el precursor con la materia prima de litio.

La solución que contiene metal se puede producir al disolver la materia prima de níquel, la materia prima de cobalto, la materia prima que contiene M1, y selectivamente, la materia prima que contiene M2 o M3 en un solvente, específicamente, agua o una mezcla de agua y un solvente orgánico (específicamente, un alcohol o similar) que se puede mezclar uniformemente con agua. De manera alternativa, se pueden producir soluciones, específicamente, soluciones acuosas, que incluyen cada una de las materias primas de metales, y entonces las soluciones se pueden mezclar para producir la solución que contiene metal. En este caso, se puede determinar adecuadamente una relación de mezcla de las materias primas dentro del intervalo que permite que se satisfagan las condiciones de contenido de los elementos metálicos en el material activo de electrodo positivo finalmente fabricado.

Se puede usar un acetato, un nitrato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un óxido, un hidróxido, un oxihidróxido o similares como la materia prima que contiene elementos metálicos, y la materia prima que contiene elementos metálicos no está particularmente limitada siempre que la materia prima que contiene elementos metálicos se pueda disolver en agua.

Por ejemplo, los ejemplos de la materia prima de cobalto pueden incluir $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 se puede usar como la materia prima de cobalto.

Los ejemplos de la materia prima de níquel pueden incluir $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 se puede usar como materia prima de níquel.

Los ejemplos de la materia prima de manganeso pueden incluir óxidos de manganeso tal como Mn_2O_3 , MnO_2 y Mn_3O_4 ; sales de manganeso tal como MnC_3 , MnCh , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , acetato de manganeso, dicarboxilato de manganeso, citrato de manganeso y sales de manganeso de ácido graso; un oxihidróxido, cloruro de manganeso y similares, y cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores se puede usar como la materia prima de manganeso.

Los ejemplos de una materia prima de aluminio pueden incluir AlSO_4 , AlCl_3 , Al-isopropóxido, AlNO_3 o similares, y cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores se puede usar como la materia prima de aluminio.

Se puede usar un acetato, un nitrato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un hidróxido, un óxido, un oxihidróxido o similares que incluyen el M2 como la materia prima de M2. Por ejemplo, cuando M2 es Ti, se puede usar óxido de titanio.

Se puede usar un acetato, un nitrato, un sulfato, un haluro, un sulfuro, un hidróxido, un óxido, un oxihidróxido o similares que incluyen el M3 como la materia prima de M3. Por ejemplo, cuando M3 es W, se puede usar óxido de tungsteno.

El agente de formación de complejos que contiene cationes de amonio puede ser, específicamente, NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CO_3 o similares, y cualquiera de los anteriores de una mezcla de dos o más de los anteriores se puede usar como el agente de formación de complejos que contiene cationes de amonio. Además, el agente de formación de complejos que contiene catión amonio también se puede usar en forma de una solución acuosa, y aquí, se puede usar agua o una mezcla de agua y un solvente orgánico (específicamente, un alcohol o similar) que se puede mezclar uniformemente con agua como solvente.

El agente de formación de complejos que contiene cationes de amonio se puede adicionar en una cantidad de modo que la relación molar sea 0,5 a 1 con respecto a 1 mol de la solución que contiene metal. En general, un agente quelante reacciona con un metal a una relación 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 se puede convertir en un producto intermedio y recuperarse como un agente quelante para reutilización, la cantidad de uso de agente quelante se puede reducir en la presente invención en comparación con el caso general. Como resultado, se puede mejorar la cristalinidad del material activo de electrodo positivo y se puede estabilizar el material activo de electrodo positivo.

El compuesto básico puede ser un hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo tal como NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o similares o un hidrato de los mismos, y cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores se puede usar como el compuesto básico. El compuesto básico también se puede usar en forma de una solución acuosa, y aquí, se puede usar agua o una mezcla de agua y un solvente orgánico (específicamente, un alcohol o similar) que se puede mezclar uniformemente con agua como solvente.

La reacción de coprecipitación para formar el precursor se puede realizar bajo una condición en la cual el pH es de 11 a 13. Cuando el pH se desvía del intervalo anterior, existe la preocupación de que el tamaño del precursor fabricado se pueda cambiar o se pueda provocar fragmentación de partículas. También, existe la preocupación de que los iones metálicos se puedan eluir en una superficie del precursor y formar diferentes óxidos por reacción secundaria. Más específicamente, la reacción de coprecipitación se puede realizar bajo una condición en la cual el pH es de 11 a 12.

El agente de formación de complejos que contiene cationes de amonio y el compuesto básico se pueden usar en una relación molar de 1:10 a 1:2 para satisfacer el intervalo de pH mencionado anteriormente. En la presente, el valor de pH se refiere a un valor de pH de un líquido a una temperatura de 25 °C.

La reacción de coprecipitación se puede realizar a una temperatura de 40 °C a 70 °C bajo una atmósfera inerte de nitrógeno o similar. Además, se puede realizar selectivamente un proceso de agitación para incrementar la velocidad de reacción durante la reacción, y aquí, la velocidad de agitación puede ser 100 rpm a 2000 rpm.

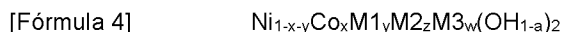
Cuando se intenta formar un gradiente de concentración de un elemento metálico en el material activo de electrodo positivo finalmente fabricado, se puede preparar una segunda solución que contiene metal que incluye materias primas que contienen níquel, cobalto y M1 y, selectivamente, materias primas que contienen M2 y M3 en diferentes concentraciones de la solución que contiene metal anterior, entonces, simultáneamente, se puede adicionar la segunda solución que contiene metal a la solución de metal de transición de modo que se cambie gradualmente una relación de mezcla de la solución que contiene metal y la solución que contiene el segundo metal de 100 % en volumen:0 % en volumen a 0 % en volumen:100 % en volumen, y se pueden adicionar el agente de formación de complejos que contiene catión de amonio y el compuesto básico a la misma, y se puede realizar una reacción, formando de este modo el gradiente de concentración.

De esta manera, al incrementar continuamente una cantidad de la segunda solución que contiene metal que se ingresa en la solución que contiene metal y controlar una velocidad de reacción y el tiempo de reacción, un precursor que exhibe un gradiente de concentración en el cual las concentraciones de níquel, cobalto y M1 cambian independientemente de manera continua desde el centro de la partícula hacia una superficie de la misma se puede fabricar con un proceso de reacción de coprecipitación individual. En este caso, el gradiente de concentración de un metal en el precursor resultante y una pendiente del gradiente de concentración se pueden ajustar fácilmente por composiciones y relaciones de suministro de mezcla de la solución que contiene metal y la segunda solución que contiene metal. Extender un tiempo de reacción y disminuir una velocidad de reacción son preferibles para alcanzar un estado de alta densidad en el cual una concentración de un metal específico es alta, y acortar un tiempo de reacción e incrementar una velocidad de reacción son preferibles para alcanzar un estado de baja densidad en el cual una concentración de un metal específico es baja.

Específicamente, la segunda solución que contiene metal se puede adicionar a la solución que contiene metal de modo que una velocidad de adición de la segunda solución que contiene metal se incremente continuamente dentro del intervalo de 1 a 30 % de una velocidad de entrada inicial. Específicamente, una velocidad de entrada

de la solución que contiene metal puede ser de 150 ml/h a 210 ml/h, y una velocidad de entrada de la segunda solución que contiene metal puede ser de 120 ml/h a 180 ml/h. La velocidad de entrada de la segunda solución que contiene metal se puede incrementar continuamente dentro del intervalo de 1 % a 30 % de la velocidad de entrada inicial dentro del intervalo de velocidad de entrada. Aquí, la reacción se puede realizar a 40 °C a 70 °C. También, un tamaño de una partícula precursora se puede ajustar al ajustar una cantidad de suministro y el tiempo de reacción de la segunda solución que contiene metal con respecto a la solución que contiene metal.

Por 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 4 a continuación.



(En Fórmula 4, M1, M2, M3, x, y, z, y w son los mismos que aquellos definidos anteriormente, y $0 \leq a \leq 0,5$)

El precursor precipitado se puede separar de acuerdo con un método general, y entonces se puede realizar selectivamente un proceso de secado.

El proceso de secado se puede realizar de acuerdo con un método de secado general y, específicamente, se puede realizar durante 15 a 30 horas usando un método tal como tratamiento térmico e inyección de aire caliente en el intervalo de temperatura de 100 °C a 200 °C.

En el método de fabricación para fabricar el material activo de electrodo positivo, el paso 2 es un paso de fabricación del material activo de electrodo positivo mezclando la partícula precursora fabricada en el paso 1 con la materia prima que contiene litio y selectivamente con las materias primas M2 y M3 y entonces sinterización. Aquí, las materias primas M2 y M3 son las mismas que aquellas descritas anteriormente.

Los ejemplos de la materia prima que contiene litio pueden incluir un carbonato que contiene litio (por ejemplo, carbonato de litio o similares), un hidrato (por ejemplo, hidróxido de litio I hidratado ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) o similares), un hidróxido (por ejemplo, hidróxido de litio o similares), un nitrato (por ejemplo, nitrato de litio (LiNO_3) o similares) y un cloruro (por ejemplo, cloruro de litio (LiCl) o similares), y cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores se puede usar como la materia prima que contiene litio. Una cantidad de uso de la materia prima que contiene litio se puede determinar de acuerdo con el contenido de litio y un metal de transición en el óxido de metal compuesto de litio finalmente fabricado y específicamente, el litio incluido en la materia prima de litio y un elemento metálico (Me) incluido en el precursor se puede usar en cantidades de modo que la relación molar (relación molar de litio/elemento metálico (Me)) sea 1,0 o mayor.

El proceso de sinterización se puede realizar a 700 °C a 1.200 °C.

Cuando una temperatura de sinterización es menor que 700 °C, existe la preocupación de una disminución en la sinterización, y cuando una temperatura de sinterización excede 1200 °C, existe la preocupación de la generación de reactivos secundarios provocados por una sinterización excesiva. Más específicamente, el proceso de sinterización se puede realizar a 800 °C a 1.000 °C.

El proceso de sinterización se puede realizar en una atmósfera de aire o una atmósfera de oxígeno (por ejemplo, O_2 o similar), y más específicamente, se puede realizar bajo una atmósfera de oxígeno a una presión parcial de oxígeno de 20 % en volumen o mayor. El proceso de sinterización se puede realizar durante 5 horas a 48 horas o durante 10 horas a 20 horas bajo las condiciones anteriores.

Se puede adicionar selectivamente además un auxiliar de sinterización durante el proceso de sinterización.

Cuando se adiciona el auxiliar de sinterización, los cristales se pueden cultivar fácilmente a baja temperatura, y la reacción no uniforme se puede reducir al mínimo durante la mezcla en seco. Además, el auxiliar de sinterización tiene el efecto de opacar una porción de borde de una partícula primaria del óxido de metal compuesto de litio y formar la partícula primaria en una partícula que tiene una forma curva redonda. En general, la elución de manganeso se presenta de manera frecuente desde un borde de una partícula en el material activo de electrodo positivo basado en óxido de litio que incluye manganeso, y debido a la elución de manganeso, se disminuye una característica, particularmente, una característica de vida útil a alta temperatura, de una batería secundaria. Con respecto a esto, cuando se usa el auxiliar de sinterización, una porción de la cual se eluye el manganeso se puede reducir al redondear el borde de la partícula primaria y como resultado, se pueden mejorar las características de estabilidad y vida útil de una batería secundaria.

Específicamente, los ejemplos del auxiliar de sinterización pueden incluir compuestos de boro tal como ácido bórico, tetraborato de litio, óxido de boro y borato de amonio; compuestos de cobalto tal como óxido de cobalto (II), óxido de cobalto (III), óxido de cobalto (IV) y tetraóxido de tricobalto; compuestos de vanadio tal como óxido de vanadio; compuestos de lantano tal como óxido de lantano; compuestos de circonio tal como boruro de circonio,

silicato de calcio, circonio y óxido de circonio; compuestos de itrio tal como óxido de itrio; compuestos de galio tal como óxido de galio o similares. Se puede usar cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores como auxiliar de sinterización.

- 5 El auxiliar de sinterización se puede usar en una cantidad de 0,2 partes en peso a 2 partes en peso, más específicamente, 0,4 partes en peso a 1,4 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del precursor.

Se puede adicionar selectivamente un agente de remoción de humedad durante el proceso de sinterización. Específicamente, los ejemplos del agente de remoción de humedad pueden incluir ácido cítrico, ácido tartárico, 10 ácido glicólico, ácido maleico o similares, y cualquiera de los anteriores o una mezcla de dos o más de los anteriores se puede usar como el agente de remoción de humedad. El agente de remoción de humedad se puede usar en una cantidad de 0,01 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del precursor.

15 El material activo de electrodo positivo fabricado por el proceso anterior puede tener excelente estabilidad superficial de partícula y estabilidad de estructura interna y estabilidad interfacial mejorada entre un electrolito y el material activo de electrodo positivo, exhibiendo de este modo excelentes características de seguridad y vida útil de batería incluso bajo condiciones de alta temperatura y alto voltaje. También, la distribución de metales de transición en el material activo de electrodo positivo se puede controlar adicionalmente y como resultado, se puede 20 mejorar la estabilidad térmica y se puede reducir al mínimo el deterioro del rendimiento a alto voltaje.

Por consiguiente, de acuerdo con aun otra realización de la presente invención, se proporciona un electrodo positivo y una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

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

El colector de corriente de electrodo positivo no se limita particularmente siempre que el colector de corriente de electrodo positivo no provoque un cambio químico a una batería y tenga conductividad, y por ejemplo, se puede 30 usar acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado o un aluminio o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata o similares como el colector de corriente de electrodo positivo. En general, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener un espesor de 3 a 500 μm , y una fuerza adhesiva de un material activo de electrodo positivo se puede mejorar formando irregularidades finas en una superficie del colector de corriente. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo se puede usar en diferentes formas 35 tal 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.

40 Aquí, el material conductor se usa para impartir conductividad a un electrodo, y en una batería constituida, cualquier material conductor se puede usar sin limitaciones particulares siempre y cuando el material conductor no provoque un cambio químico y tenga conductividad electrónica. Los ejemplos específicos incluyen grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un material basado en carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro de verano y fibra de carbono; polvo de metal o 45 fibra de metal tal como cobre, níquel, aluminio y plata; filamentos conductores tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; un polímero conductor tal como un derivado de polifenileno, o similares, y cualquiera o una mezcla de dos o más seleccionados de los mismos se puede usar como el material conductor. En general, el material conductor se puede incluir de 1 a 30 % en peso con respecto 50 a un peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El aglutinante desempeña la función de mejorar la adhesión 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. Los ejemplos 55 específicos del mismo incluyen fluoruro de polivinilideno (PVDF), un copolímero de PVDF-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), alcohol polivinílico, poliácridonitrilo, 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 diferentes copolímeros del mismo, y uno o una mezcla de dos o más seleccionados del mismo se puede usar como el aglutinante. El aglutinante se puede incluir de 1 a 30 % en peso con respecto al peso total de la capa de material 60 activo de electrodo positivo.

Excepto por el uso del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente, el electrodo positivo se puede fabricar de acuerdo con un método general de fabricación de un electrodo positivo. Específicamente, el electrodo positivo se puede fabricar al aplicar una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo 65 que incluya el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente y que incluya selectivamente el aglutinante y el material conductor en el colector de corriente de electrodo positivo y entonces secar y laminar.

Aquí, los tipos y contenidos del material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor son los mismos que aquellos descritos anteriormente.

Un solvente puede ser un solvente que se usa en general en la técnica, los ejemplos del solvente pueden incluir dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona o agua, y uno o una mezcla de dos o más seleccionados de los mismos se puede usar como el solvente. Una cantidad de uso del solvente es suficiente siempre que el solvente tenga una viscosidad capaz de permitir que el material activo de electrodo positivo, el material conductor y el aglutinante se disuelvan o dispersen y exhiban una excelente uniformidad de espesor cuando se aplica la capa para fabricar un electrodo positivo teniendo en cuenta un espesor de una suspensión aplicada y un rendimiento de fabricación.

Con otro método, el electrodo positivo se puede fabricar al moldear la composición para formar la capa de material activo de electrodo positivo en un cuerpo de soporte separado y entonces laminar una película obtenida por separación del cuerpo de soporte en el colector de corriente de electrodo positivo.

De acuerdo con aun 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.

Aquí, un voltaje de operación de la batería secundaria de litio puede ser 2,5V a 4,6V. Esto se debe a que la batería secundaria de litio se puede operar a un voltaje relativamente alto a medida que se mejora la seguridad de la batería debido a la estabilidad estructural del material activo de electrodo positivo que incluye el óxido de metal compuesto con exceso de litio de la fórmula 1. Más específicamente, la batería secundaria de litio de acuerdo con una realización de la presente invención puede ser una batería que funciona a un alto voltaje de 3,1 V a 4,6 V, y más específicamente, una batería que funciona a un alto voltaje de 3,4 V a 4,6 V o 3,5 V a 4,35 V.

Específicamente, la batería secundaria de litio incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo dispuesto opuesto 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. También, la batería secundaria de litio puede incluir además de forma selectiva un recipiente de batería configurado para almacenar un montaje de electrodos que incluye el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, y un miembro de sellado configurado para sellar el recipiente de batería.

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 en el colector de corriente de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo no se limita particularmente siempre que el colector de corriente de electrodo negativo no provoque un cambio químico a una batería y tenga alta conductividad, y por ejemplo, se puede usar cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado o un cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata y similares, una aleación de aluminio-cadmio, etc. como el colector de corriente de electrodo negativo. En general, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener un espesor de 3 μ m a 500 μ m y, al igual que el colector de corriente de electrodo positivo, una fuerza adhesiva de un material activo de electrodo negativo se puede mejorar al formar irregularidades finas en una superficie del colector de corriente. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo se puede usar en diferentes formas tal 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 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 se puede fabricar al aplicar una composición para formar un electrodo negativo que incluya el material activo de electrodo negativo y que incluya selectivamente el aglutinante y el material conductor en el colector de corriente de electrodo negativo y entonces secar, o al moldear la composición para formar el electrodo negativo en un cuerpo de soporte separado y entonces laminar una película obtenida por separación del cuerpo de soporte en el colector de corriente de electrodo negativo.

Se puede usar un compuesto capaz de intercalación y desintercalación reversible de litio como el material activo de electrodo negativo. Los ejemplos específicos incluyen un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitada y carbono amorfo; un compuesto metálico capaz de formarse en una aleación con litio, tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, una aleación de Si, una aleación de Sn y una aleación de Al; un óxido metálico capaz de dopar y desdopar litio, tal como SiO_x (0 < x < 2), SnO₂, óxido de vanadio y óxido de litio y vanadio; o un compuesto que incluye el compuesto metálico y el material carbonoso, tal como un compuesto de Si-C o un compuesto de Sn-C, y uno o una mezcla de dos o más seleccionados de los mismos se puede usar como el material activo del electrodo negativo. También, se puede usar una película delgada de litio metálico como el material activo de electrodo negativo. Tanto el carbono de bajo contenido cristalino como el carbono de alto contenido cristalino se pueden usar como el material de carbono. El carbono blando y el carbono duro son carbono de baja cristalinidad habitual, y los carbonos calcinados a alta temperatura tal como grafito natural

o grafito artificial amorfo, en forma de placa, en forma de copo, esférico o de fibra, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono basada en brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase y coques derivados de brea de petróleo o alquitrán de hulla son carbono de alta cristalinidad habitual.

- 5 También, el aglutinante y el material conductor pueden ser los mismos que aquellos 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 ruta de movimiento para los iones de litio, y cualquier cosa que se use en general como separador en una
10 batería secundaria de litio se puede usar sin limitación particular. Particularmente, es preferible que el separador tenga baja resistencia con respecto al movimiento iónico en un electrolito y tenga una excelente capacidad de impregnación de un electrolito. Específicamente, se puede usar una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa fabricada con un polímero basado en poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno y un copolímero
15 de etileno-metacrilato o una estructura apilada de dos o más capas del mismo. También, se puede usar 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 similares. Se puede usar un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para asegurar resistencia al calor o resistencia mecánica, y se puede usar en una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

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

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

Cualquier cosa que pueda servir como un medio capaz de mover iones que se implican en una reacción electroquímica de una batería se puede usar como el solvente orgánico sin limitación particular. Específicamente,
30 se puede usar un solvente basado en éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona y ϵ -caprolactona; un solvente basado en éter tal como éter dibutílico o tetrahidrofurano; un solvente basado en cetona tal como ciclohexanona; un solvente basado en hidrocarburo aromático tal como benceno y fluorobenceno; un solvente basado en carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC) y carbonato de propileno (PC); un
35 solvente basado en alcohol tal como alcohol etílico y alcohol isopropílico; nitrilos tal como R-CN (R es un grupo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico de C2 a C20, y puede incluir un anillo aromático de doble enlace o un enlace de éter); amidas tal como dimetilformamida; dioxolanos tal como 1,3-dioxolano; o sulfolano como el solvente orgánico. Entre estos, es preferible el solvente basado en carbonato, y es más preferible una mezcla de un carbonato cíclico (por ejemplo, EC o PC) que tiene una alta conductividad iónica y una constante dieléctrica alta
40 capaz de mejorar el rendimiento de carga/descarga de una batería y un compuesto basado en carbonato lineal (por ejemplo, EMC, DMC o DEC) que tiene 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 usan.

45 Cualquier compuesto capaz de proporcionar iones de litio usado en una batería secundaria de litio se puede usar como la sal de litio sin limitación particular. Específicamente, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. Se pueden usar LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ o similares como la sal de litio. La concentración de la sal de litio está preferentemente en el intervalo de 0,1 M a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está dentro del intervalo anterior, debido a que el electrolito tiene una
50 conductividad y viscosidad apropiadas, el electrolito puede exhibir un excelente rendimiento de electrolito y los iones de litio pueden moverse de manera efectiva.

Para propósitos de mejorar una característica de vida útil de una batería, suprimir una disminución en la capacidad de batería, mejorar una capacidad de descarga de una batería y similares, por ejemplo, el electrolito puede incluir
55 además uno o más aditivos tal como compuesto basado en carbonato de haloalquileno tal como carbonato de difluoroetileno o similar, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glíma, triamida de hexafofato, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, tintes de quinona imina, oxazolidinona 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. Aquí, el aditivo se puede incluir a 0,1 % en peso a 5 % en peso con
60 respecto al peso total del electrolito.

Debido a la excelente estabilidad del material activo de electrodo positivo, la batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención puede exhibir excelentes
65 características de seguridad y vida útil de batería incluso bajo condiciones de alta temperatura y alto voltaje. Por consiguiente, la batería secundaria de litio es útil para dispositivos portátiles tal como un teléfono móvil, una computadora portátil y una cámara digital y en el campo de vehículos eléctricos, incluido un vehículo eléctrico

híbrido (HEV).

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 una celda unitaria y un paquete de baterías que incluye la misma.

El módulo de batería o paquete de baterías se puede usar como una fuente de alimentación de un dispositivo de tamaño mediano a grande de una o más de una herramienta eléctrica; un automóvil eléctrico que incluye un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido y un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV); o un sistema de almacenamiento de energía.

[Modo]

En lo sucesivo, se describirá con detalle una realización de la presente invención para que un experto en la técnica al cual pertenece la presente invención pueda practicar fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención se puede implementar de otras formas diferentes y no se limita a la realización descrita en la presente.

Los siguientes ejemplos no son de acuerdo con la invención como se reivindica en la reivindicación 1.

[Ejemplo de referencia 1-1: Fabricación de material activo de electrodo positivo]

Se llenó un tanque de reactor húmedo de 3 L con 2 L de agua destilada y entonces se introdujo gas nitrógeno en el tanque a una velocidad de 1 L/min para remover el oxígeno disuelto. Aquí, la temperatura del agua destilada en el tanque se mantuvo a 45 °C usando un dispositivo de mantenimiento de temperatura. También, el agua destilada en el tanque se agitó a una velocidad de 1.200 rpm usando un propulsor conectado a un motor instalado fuera del tanque.

Se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de manganeso y sulfato de cobalto en una relación molar de 0,6:0,2:0,2 en agua para preparar una solución que contiene metal a una concentración de 1,5 M, y se preparó por separado una solución acuosa de hidróxido de sodio 3 M. La solución que contiene metal se bombeó continuamente por una bomba volumétrica en el tanque de reactor húmedo a 0,18 L/h. La solución acuosa de hidróxido de sodio se bombeó de forma variable de tal forma que el agua destilada en el tanque de reactor húmedo se mantuvo a un pH de 11,5 por enlace con un dispositivo de control para ajustar el pH del agua destilada en el tanque. Aquí, se bombeó continuamente una solución acuosa de amoníaco al 30 % en el reactor a una velocidad de 0,035 L/h.

Las velocidades de flujo de la solución que contiene metal, la solución acuosa de hidróxido de sodio y la solución acuosa de amoníaco se ajustaron de tal forma que el tiempo de residencia promedio de las soluciones en el tanque de reactor húmedo fue 6 horas. Después de que la reacción en el tanque alcanzó un estado estacionario, se obtuvo continuamente un precursor de metal compuesto de níquel-cobalto-manganeso, que se fabricó por iones metálicos de la solución que contiene metal, iones de hidróxido de hidróxido de sodio y iones de amoníaco de la solución acuosa de amoníaco que reaccionaba continuamente durante 20 horas, a través de una tubería de desbordamiento instalada en la parte superior al lado del tanque. El precursor de metal compuesto obtenido se lavó con agua destilada y se secó durante 24 horas en un secador de temperatura constante a 120 °C.

Entonces, 0,0998 moles del precursor de metal compuesto se mezclaron en seco con 0,002 moles de Al_2O_3 y 1 mol de Li_2CO_3 , y la mezcla se sinterizó durante 10 horas a 900 °C para fabricar un material activo de electrodo positivo, $(\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{0,998}\text{Al}_{0,002}\text{O}_2)$.

[Ejemplos de referencia 1-2 a 1-21: Fabricación de material activo de electrodo positivo]

El material activo del electrodo positivo se fabricó por el mismo método que en el ejemplo de referencia 1-1 anterior, excepto por el dopaje con Mn, Mg, Y, Zn, In, Ti, Hf, Sn, Cr, Zr, Sb, Ta, Ru, Gd, Os, V, Nb, W, Mo o Nd en lugar de un dopante de Al en el ejemplo de referencia 1-1 anterior.

[Ejemplo experimental 1]

Para predecir una orientación posicional de un elemento metálico en un material activo de electrodo positivo, se predijeron un valor de energía superficial (E_{surf}) y una posición preferida de un dopante con respecto al material activo de electrodo positivo fabricado en los ejemplos de referencia 1-1 a 1-21 por cálculo de modelado usando el método DFT. Un resultado del análisis se muestra en la tabla 1 a continuación.

[Ecuación 1]

$$\Delta E_{surf} = E_{surf2} - E_{surf1}$$

$$= (E_{bloque2} - E_{vol}) - (E_{bloque1} - E_{vol})$$

(En la ecuación 1 anterior, E_{surf1} , E_{surf2} , $E_{bloque1}$, $E_{bloque2}$, y $E_{volumen}$ son los mismos que aquellos definidos anteriormente)

5

[Tabla 1]

Tipo	Tipo de dopante	ΔE_{surf}	Tipo	Tipo de dopante	ΔE_{surf}	Tipo	Tipo de dopante	ΔE_{surf}
Ejemplo de referencia 1-1	Al	0,720	Ejemplo de referencia 1-8	Hf	-0,673	Ejemplo de referencia 1-15	Gd	-1,171
Ejemplo de referencia 1-2	Mn	0,420	Ejemplo de referencia 1-9	Sn	-0,906	Ejemplo de referencia 1-16	Os	-1,497
Ejemplo de referencia 1-3	Mg	0,384	Ejemplo de referencia 1-10	Cr	-0,913	Ejemplo de referencia 1-17	V	-1,505
Ejemplo de referencia 1-4	Y	0,223	Ejemplo de referencia 1-11	Zr	-1,074	Ejemplo de referencia 1-18	Nb	-1,531
Ejemplo de referencia 1-5	Zn	-0,052	Ejemplo de referencia 1-12	Sb	-1,083	Ejemplo de referencia 1-19	W	-2,072
Ejemplo de referencia 1-6	In	-0,164	Ejemplo de referencia 1-13	Ta	-1,137	Ejemplo de referencia 1-20	Mo	-2,273
Ejemplo de referencia 1-7	Ti	-0,633	Ejemplo de referencia 1-14	Ru	-1,155	Ejemplo de referencia 1-21	Nd	-2,566

Cuando la energía superficial de un elemento metálico en el material activo de electrodo positivo exhibe un valor positivo con base en 0, indica que el elemento metálico tiene la propiedad de tender a infiltrarse en una porción central de la partícula de material activo de electrodo positivo. Cuando la energía superficial exhibe un valor negativo, indica que el elemento metálico tiene la propiedad de tender a difundirse hacia una superficie de la partícula de material activo de electrodo positivo.

10

Como resultado del cálculo de los valores de energía superficial (ΔE_{surf}) por la ecuación 1 anterior a partir de las variaciones de energía superficial de los elementos metálicos de la tabla 1, Al, Mn, Mg, Y, Zn e In tienen un valor de energía superficial de -0,5 eV o mayor, y en particular, Mg, Y, Zn e In exhibieron un valor de energía superficial de -0,5 a 0,5 eV, que es cercano a 0. A partir de esto, se puede confirmar que Mg, Y, Zn e In no exhiben una orientación hacia el centro o la superficie de la partícula, y se puede predecir que una pendiente promedio de un perfil de concentración en el material activo de electrodo positivo es 0 o tiene un valor positivo cercano a 0. Además, se puede confirmar que Ru, Gd, Os, V, Nb, W, Mo y Nd tienen un valor de energía superficial negativo, específicamente un valor de energía superficial menor que -1,5 eV, y exhiben una orientación hacia la superficie de la partícula de material activo del electrodo positivo, y se puede confirmar que Ti, Hf, Sn, Cr, Zr, Sb y Ta exhiben un valor de energía superficial igual o mayor que -1,5 eV y menor que -0,5 eV y exhiben una orientación menor hacia la superficie que Ru, Gd, Os, V, Nb, W, Mo y Nd.

25

[Ejemplo 1-1: Fabricación de material activo de electrodo positivo]

Se llenó un tanque de reactor húmedo de 3 L con 2 L de agua destilada y entonces se introdujo gas nitrógeno en el tanque a una velocidad de 1 L/min para remover el oxígeno disuelto. Aquí, la temperatura del agua destilada en el tanque se mantuvo a 45 °C usando un dispositivo de mantenimiento de temperatura. También, el agua destilada en el tanque se agitó a una velocidad de 1.200 rpm usando un propulsor conectado a un motor instalado fuera del tanque.

30

Se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de manganeso y sulfato de cobalto en una relación molar de 0,6:0,2:0,2 en agua para preparar una solución que contiene metal a una concentración de 1,5 M, y se preparó por separado una solución acuosa de NaOH 4 M. La solución que contiene metal se bombeó continuamente por una bomba volumétrica en el tanque de reactor húmedo a 0,18 L/h. La solución acuosa de hidróxido de sodio se bombeó de forma variable de tal forma que el agua destilada en el tanque de reactor húmedo se mantuvo a un pH de 11,5 por enlace con un dispositivo de control para ajustar el pH del agua destilada en el tanque. Aquí, se bombeó

35

continuamente una solución acuosa de amoníaco al 30 % en el reactor a una velocidad de 0,035 L/h.

Las velocidades de flujo de la solución que contiene metal, la solución acuosa de hidróxido de sodio y la solución acuosa de amoníaco se ajustaron de tal forma que el tiempo de residencia promedio de las soluciones en el tanque de reactor húmedo fue 6 horas. Después de que la reacción en el tanque alcanzó un estado estacionario, se obtuvo continuamente un precursor de metal compuesto de níquel-cobalto-manganeso, que se fabricó por iones metálicos de la solución que contiene metal, iones de hidróxido de hidróxido de sodio y iones de amoníaco de la solución acuosa de amoníaco que reaccionaba continuamente durante 20 horas, a través de una tubería de desbordamiento instalada en la parte superior al lado del tanque. El precursor obtenido se lavó con agua destilada y se secó durante 24 horas en un secador de temperatura constante a 120 °C.

Entonces, 0,935 moles del precursor se mezclaron en seco con 1,05 moles, 0,005 moles y 0,01 moles de Li_2CO_3 , óxido de tungsteno (WO_3) y óxido de titanio (TiO_2), respectivamente, y la mezcla se sinterizó durante 10 horas a 850 °C bajo una atmósfera de oxígeno (presión parcial de oxígeno de 20 % en volumen) para fabricar un material activo de electrodo positivo, $(\text{Li}_{1,05}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{0,935}\text{W}_{0,005}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2)$.

[Ejemplo 1-2: Fabricación de material activo de electrodo positivo]

El material activo del electrodo positivo, $\text{Li}_{1,05}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{0,935}\text{W}_{0,005}\text{Zr}_{0,01}\text{O}_2$ se fabricó por el mismo método como en el ejemplo 1-1 anterior excepto que se usó óxido de circonio (ZrO_2) en lugar de óxido de titanio (TiO_2) en el mismo contenido como TiO_2 en el ejemplo 1-1 anterior.

[Ejemplo 1-3: Fabricación de material activo de electrodo positivo]

El material activo de electrodo positivo, $\text{Li}_{1,05}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{0,935}\text{Nb}_{0,005}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ se fabricó por el mismo método como en el ejemplo 1-1 anterior excepto que se usó óxido de niobio (Nb_2O_5) en lugar de óxido de tungsteno (WO_3) en el mismo contenido como WO_3 en el ejemplo 1-1 anterior.

[Ejemplo 1-4: Fabricación de material activo de electrodo positivo]

El material activo de electrodo positivo, $\text{Li}_{1,05}(\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{0,935}\text{W}_{0,005}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ se fabricó por el mismo método como en el ejemplo 1-1 anterior excepto que se usó sulfato de aluminio en lugar de sulfato de manganeso en el mismo contenido como sulfato de manganeso en el ejemplo 1-1 anterior.

[Ejemplo comparativo 1-1: Fabricación de material activo de electrodo positivo]

Se llenó un tanque de reactor húmedo de 3 L con 2 L de agua destilada y entonces se introdujo gas nitrógeno en el tanque a una velocidad de 1 L/min para remover el oxígeno disuelto. Aquí, la temperatura del agua destilada en el tanque se mantuvo a 45 °C usando un dispositivo de mantenimiento de temperatura. También, el agua destilada en el tanque se agitó a una velocidad de 1.200 rpm usando un propulsor conectado a un motor instalado fuera del tanque.

Se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de manganeso y sulfato de cobalto en una relación molar de 0,6:0,2:0,2 en agua para preparar una solución que contiene metal a una concentración de 1,5 M, y se preparó por separado una solución acuosa de NaOH 4 M. La solución que contiene metal se bombeó continuamente por una bomba volumétrica en el tanque de reactor húmedo a 0,18 L/h. La solución acuosa de hidróxido de sodio se bombeó de forma variable de tal forma que el agua destilada en el tanque de reactor húmedo se mantuvo a un pH de 11,5 por enlace con un dispositivo de control para ajustar el pH del agua destilada en el tanque. Aquí, se bombeó continuamente una solución acuosa de amoníaco al 30 % en el reactor a una velocidad de 0,035 L/h.

Las velocidades de flujo de la solución que contiene metal, la solución acuosa de hidróxido de sodio y la solución acuosa de amoníaco se ajustaron de tal forma que el tiempo de residencia promedio de las soluciones en el tanque de reactor húmedo fue 6 horas. Después de que la reacción en el tanque alcanzó un estado estacionario, se obtuvo continuamente un precursor de metal compuesto de níquel-cobalto-manganeso, que se fabricó por iones metálicos de la solución que contiene metal, iones de hidróxido de hidróxido de sodio y iones de amoníaco de la solución acuosa de amoníaco que reaccionaba continuamente durante 20 horas, a través de una tubería de desbordamiento instalada en la parte superior al lado del tanque. El precursor obtenido se lavó con agua destilada y se secó durante 24 horas en un secador de temperatura constante a 120 °C.

Entonces, 1 mol del precursor se mezcló en seco con 1,05 moles de Li_2CO_3 , la mezcla se sinterizó durante 10 horas a 850 °C bajo una atmósfera de oxígeno (presión parcial de oxígeno de 20 % en volumen) para fabricar un material activo de electrodo positivo, $(\text{Li}_a(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2)$.

[Ejemplo comparativo 1-2: Fabricación de material activo de electrodo positivo]

El material activo del electrodo positivo, $\text{Li}_{1,05}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{0,935}\text{W}_{0,005}\text{Mo}_{0,01}\text{O}_2$ se fabricó por el mismo método

como en el ejemplo 1-1 anterior excepto que se usó óxido de molibdeno (MoOs) en lugar de óxido de titanio en el mismo contenido como óxido de titanio en el ejemplo 1-1 anterior.

[Ejemplo comparativo 1-3: Fabricación de material activo de electrodo positivo]

Se usó el material activo de electrodo positivo del ejemplo de referencia 1-1.

[Ejemplo comparativo 1-4: Fabricación de material activo de electrodo positivo]

Se usó el material activo de electrodo positivo del ejemplo de referencia 1-7.

[Ejemplo 2-1 a Ejemplo 2-4 y Ejemplo comparativo 2-1 a Ejemplo comparativo 2-4: Fabricación de batería secundaria de litio]

Se fabricó una batería secundaria de litio usando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo fabricados en el ejemplo 1-1 al ejemplo 1-4 anterior y el ejemplo comparativo 1-1 al ejemplo comparativo 1-4.

Específicamente, cada uno de los materiales activos de electrodo positivo fabricados en el ejemplo 1-1 al ejemplo 1-4 anterior y el ejemplo comparativo 1-1 al ejemplo comparativo 1-4, negro de carbón que es un material conductor y PVDF que es un aglutinante se mezclaron en una relación en peso de 95:2,5:2,5 en un solvente de N-metil pirrolidona (NMP) para fabricar una composición para formar un electrodo positivo (viscosidad: 5.000mPa·s), y la composición se aplicó en un colector de corriente de aluminio, se secó a 130 °C y se laminó para fabricar un electrodo positivo.

También, se mezclaron grafito natural como material activo de electrodo negativo, negro de carbón como material conductor y PVDF como aglutinante en una relación en peso de 85:10:5 en un solvente de NMP para fabricar una composición para formar un electrodo negativo, y la composición se aplicó en 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 fabricado como anteriormente para fabricar un montaje de electrodos, el montaje de electrodos se colocó dentro de una carcasa y entonces se inyectó un electrolito en la carcasa para fabricar una batería secundaria de litio. Aquí, el electrolito se fabricó al disolver hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) a una concentración de 1,0 M en un solvente orgánico que consiste en EC/DMC/EMC en una relación de volumen de mezcla de 3:4:3.

[Ejemplo experimental 2]

Para confirmar una distribución de elementos metálicos incluidos en un óxido de metal compuesto de litio con respecto a partículas de material activo de electrodo positivo de acuerdo con el ejemplo 1-1 y el ejemplo Comparativo 1-2 anterior, el material activo se sometió a grabado usando HCl durante diferentes tiempos, las cantidades de elución de los elementos de acuerdo con el tiempo de grabado o el tiempo de disolución se analizaron a través de análisis de plasma acoplado inductivamente (ICP), y a partir de un resultado de los mismos, se confirmó una composición del óxido de metal compuesto de litio en la partícula de material activo. Un resultado de esto se muestra en la tabla 2 y tabla 3.

[Tabla 2]

Tiempo de disolución (minutos)	Tipo	Distancia desde superficie de partícula (μm)	Ejemplo 1-1 (relación molar)				
			Ni	Co	Mn	Ti	W
0	Porción de cubierta	0	0,561	0,215	0,209	0,010	0,005
1		0,1	0,575	0,208	0,205	0,008	0,004
5		0,3	0,593	0,201	0,197	0,006	0,003
10		0,8	0,595	0,200	0,199	0,005	0,001
30	Porción de núcleo	1,1	0,599	0,200	0,199	0,002	0
120		3,6	0,600	0,200	0,200	0	0
240		4,9 (centro de partículas)	0,600	0,200	0,200	0	0

[Tabla 3]

Tiempo de disolución (minutos)	Tipo	Distancia desde superficie de partícula (µm)	Ni	Co	Mn	Mo	W
0	Porción de celda	0	0,560	0,218	0,207	0,010	0,005
1		0,1	0,575	0,212	0,201	0,008	0,004
5		0,3	0,592	0,202	0,197	0,006	0,003
10		0,8	0,597	0,201	0,196	0,005	0,001
30	Porción de núcleo	1,0	0,600	0,200	0,198	0,002	0
120		3,5	0,600	0,200	0,200	0	0
240		4,8 (centro de partículas)	0,601	0,200	0,199	0	0

[Ejemplo experimental 4: Evaluación de material activo de electrodo positivo]

Se midieron un tamaño de partícula promedio, un área de superficie específica y una densidad de compactación de cada uno de los materiales activos de electrodo positivo fabricados en el ejemplo 1-1 al ejemplo 1-4 y el ejemplo comparativo 1-1 al ejemplo comparativo 1-4, y un resultado de los mismos se muestra en la tabla 4.

(1) Tamaño de partícula promedio (D_{50}): La partícula de material activo de electrodo positivo se introdujo en un dispositivo de medición de tamaño de partícula de difracción láser (por ejemplo, Microtrac MT 3000), y entonces se irradió una onda ultrasónica de aproximadamente 28 kHz con una salida de 60 W para calcular el tamaño de partícula promedio (D_{50}) con base en una distribución de tamaño de partícula al 50 % en el dispositivo de medición.

(2) Área de superficie específica BET: el área de superficie específica del material activo de electrodo positivo se midió usando el método BET y específicamente, el área de superficie específica se calculó a partir de una cantidad de absorción de gas nitrógeno a una temperatura de nitrógeno líquido (77K) usando BELSORP-mini II de BEL Japan Company.

(3) Densidad de compactación: la densidad de compactación se midió bajo una presión de 2 tonf/cm² usando un dispositivo de medición de densidad de compactación (HPRM-A1, Han Tech Company Ltd.).

Una celda de moneda (usando metal de Li como electrodo negativo) fabricada usando cada uno de los materiales activos de electrodo positivo fabricados en el ejemplo 1-1 al ejemplo 1-4 anterior y el ejemplo comparativo 1-1 al ejemplo comparativo 1-4 se cargó hasta una corriente constante (CC) de 0,1 C hasta 4,25V a 25 °C, y entonces se realizó la carga a un voltaje constante (CV) de 4,25V, realizando de este modo una carga única hasta que una corriente de carga alcanzó 0,05 mAh. Entonces, la celda de moneda se dejó durante 20 minutos y entonces se descargó hasta 3,0 V a la corriente constante de 0,1 C para medir una capacidad de descarga del primer ciclo. Entonces, se evaluó cada una de la capacidad de carga/descarga, eficiencia de carga/descarga y capacidad de velocidad después de cambiar una condición de descarga a 2C. Un resultado de lo mismo se muestra en la tabla 4 a continuación.

[Tabla 4]

Tipo	Tamaño de partícula promedio (D_{50}) (µm)	Área de superficie específica BET (m ² /g)	Densidad de compactación (g/cc)	Primera carga/descarga			Velocidad 2C	
				Capacidad de carga (mAh/g)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Eficiencia de carga/descarga (%)	Capacidad y (mAh/g)	2,0C/0,1C (%)
Ejemplo 1-1	9,8	0,35	2,4	196,5	181,4	92,3	165,8	91,4
Ejemplo 1-2	9,6	0,41	2,3	195,4	179,2	91,7	164,3	91,7
Ejemplo 1-3	9,8	0,38	2,4	194,2	179,4	92,4	165,2	92,1
Ejemplo 1-4	10,2	0,31	2,4	197,6	180,8	91,5	165,6	91,6
Ejemplo comparativo 1-1	10,4	0,43	2,4	196,5	177,6	90,4	161,3	90,8
Ejemplo comparativo 1-2	9,6	0,44	2,4	195,5	177,1	90,6	159,6	90,1
Ejemplo comparativo 1-3	9,8	0,51	2,3	197,1	175,6	89,1	155,8	88,7

Tipo	Tamaño de partícula promedio (D ₅₀) (µm)	Área de superficie específica BET (m ² /g)	Densidad de compactación (g/cc)	Primera carga/descarga			Velocidad 2C	
				Capacidad de carga (mAh/g)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Eficiencia de carga/descarga (%)	Capacidad y (mAh/g)	2,0C/0,1C (%)
Ejemplo comparativo 1-4	9,9	0,47	2,2	195,3	176,2	90,2	157,2	89,2

Como resultado de los experimentos, se confirmó que una celda de moneda que incluye el material activo de electrodo positivo del ejemplo 1-1 al ejemplo 1-4 exhibe eficiencia de carga/descarga y capacidad de velocidad superiores y un efecto mejorado en términos de característica de capacidad en comparación con una celda de moneda que incluye el material activo de electrodo positivo del ejemplo comparativo 1-1 al ejemplo comparativo 1-4.

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

Las características de batería de las baterías secundarias de litio (ejemplos 2-1 a 2-3, ejemplos comparativos 2-1 a 2-4) que incluyen respectivamente los materiales activos de electrodo positivo del ejemplo 1-1 al ejemplo 1-3 y el ejemplo comparativo 1-1 al ejemplo comparativo 1-4 se evaluaron usando un método más adelante.

Específicamente, la carga/descarga se realizó 300 veces bajo una condición de 1C/2C dentro de un intervalo de voltaje de accionamiento de 2,8 V a 4,15 V a una temperatura de 25 °C con respecto a la batería secundaria de litio.

También, para evaluar una característica de salida, se cargó/descargó una batería a temperatura ambiente (25 °C) sobre la base de SOC 50 %, y se midió la resistencia. Un intervalo en el cual se redujo un voltaje cuando se aplicó una corriente con base en SOC 50 % se midió a alta temperatura (60 °C).

Como resultado de lo mismo, se midió la resistencia a temperatura ambiente (25 °C) y alta temperatura (60 °C), una tasa de retención de capacidad de ciclo (%), que es una relación de una capacidad de descarga en el ciclo 300 a una capacidad inicial después de que se realiza la carga/descarga 300 veces a temperatura ambiente y se muestran en la tabla 5 a continuación.

[Tabla 5]

Tipo	Resistencia a temperatura ambiente (25 °C) (mohm)	Caída de voltaje a alta temperatura (60 °C) (V)	Tasa de retención de capacidad de ciclo 300 a temperatura ambiente (25 °C) (%)
Ejemplo 2-1	1,21	0,028	98,1
Ejemplo 2-2	1,14	0,021	97,4
Ejemplo 2-3	1,24	0,033	98,3
Ejemplo comparativo 2-1	1,42	0,038	96,4
Ejemplo comparativo 2-2	1,38	0,039	94,8
Ejemplo comparativo 2-3	1,65	0,051	92,6
Ejemplo comparativo 2-4	1,53	0,045	94,3

Las baterías secundarias de litio (ejemplos 2-1 a 2-3) que incluyen respectivamente los materiales activos de electrodo positivo fabricados en los ejemplos 1-1 a 1-3 exhibieron resistencia de batería significativamente reducida a temperatura ambiente y una característica de vida útil excelente en comparación con las baterías secundarias de litio (ejemplos comparativos 2-1 a 2-4) que incluyen respectivamente los materiales activos de electrodo positivo fabricados en los ejemplos comparativos 1-1 a 1-4. Para una característica de salida a alta temperatura, las

- 5 baterías secundarias de litio (ejemplos 2-1 a 2-3) que incluyen respectivamente los materiales activos de electrodo positivo fabricados en los ejemplos 1-1 a 1-3 también exhibieron una caída de voltaje considerablemente reducida en comparación con el ejemplo comparativo 2-1 al ejemplo comparativo 2-4, y se puede reconocer que las baterías secundarias de litio (ejemplos 2-1 a 2-3) que incluyen respectivamente los materiales activos de electrodo positivo fabricados en los ejemplos 1-1 a 1-3 tienen una característica de salida superior.

REIVINDICACIONES

1. Un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria, el material activo de electrodo positivo que comprende una partícula de óxido de metal compuesto de litio representada por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



en la Fórmula 1,

$$1,0 \leq x \leq 1,5, 0 \leq y \leq 0,5, 0 \leq z \leq 0,5, 0,002 \leq w \leq 0,1, 0 \leq x \leq 0,05, 0 \leq x+y \leq 0,7.$$

en donde M1 es uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en Mg, Y, Zn, In, y Mn; M2 es uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Ta, Hf, Sn, Cr, Sb, Ru, Gd, y Os, M3 es uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en W, V, Nb, Nd, y Mo, y donde M1 se distribuye de modo que una pendiente promedio de un perfil de concentración de una superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio a una sección de porción central de la misma es 0 o positiva; y M2 y M3 se distribuyen independientemente de modo que una pendiente promedio de un perfil de concentración de una superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio a una sección de porción central de la misma es negativa.

2. El material activo de electrodo positivo de la reivindicación 1, donde: la partícula de óxido de metal compuesto de litio tiene una estructura de núcleo-cubierta que incluye un núcleo y una cubierta ubicada en una superficie del núcleo; M1 se incluye de modo que una pendiente promedio de un perfil de concentración de una superficie de la partícula de óxido de metal compuesto de litio a una sección de porción central de la misma es 0; M2 se incluye a una concentración de 1 a 25 % en mol en el núcleo y a una concentración de 75 a 99 % en mol en la cubierta; y M3 se incluye a una concentración de 1 a 10 % en mol en el núcleo y a una concentración de 90 a 99 % en mol en la cubierta.

3. El material activo de electrodo positivo de la reivindicación 2, donde el núcleo y la cubierta se incluyen en una relación de volumen de 50:50 a 80:20.

4. El material activo de electrodo positivo de la reivindicación 1, donde al menos un elemento metálico de níquel y cobalto en la fórmula 1 exhibe un gradiente de concentración que cambia en la partícula de óxido de metal compuesto de litio.

5. El material activo de electrodo positivo de la reivindicación 1, donde: En la fórmula 1, el níquel y cobalto exhiben independientemente un gradiente de concentración que cambia a lo largo de la partícula de óxido de metal compuesto de litio; la concentración de níquel disminuye con un gradiente de concentración en una dirección desde un centro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hasta una superficie de la misma; y la concentración de cobalto incrementa con un gradiente de concentración en la dirección desde el centro de la partícula de óxido de metal compuesto de litio hasta la superficie de la misma.

6. El material activo de electrodo positivo de la reivindicación 1, el material activo de electrodo positivo comprende además, en una superficie de la partícula de material activo de electrodo positivo, al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en M2 y M3; o una capa de recubrimiento que incluye un óxido de litio que incluye el al menos un elemento metálico.

7. El material activo de electrodo positivo de la reivindicación 1, donde el material activo de electrodo positivo tiene un tamaño de partícula promedio D_{50} de 4 μm a 20 μm .

8. El material activo de electrodo positivo de la reivindicación 1, donde el material activo de electrodo positivo tiene un área de superficie específica de Brunauer-Emmett-Teller BET de 0,3 m^2/g a 1,9 m^2/g .

9. El material activo de electrodo positivo de la reivindicación 1, donde el material activo de electrodo positivo tiene una densidad de compactación de 1,7 g/cc a 2,8 g/cc .

10. Un electrodo positivo para una batería secundaria que comprende el material activo de electrodo positivo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Una batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo de la reivindicación 10.