

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 105**

51 Int. Cl.:

H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2020** **PCT/KR2020/003111**
87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2020** **WO20180125**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2020** **E 20765888 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024** **EP 3863091**

54 Título: **Batería secundaria de litio**

30 Prioridad:

07.03.2019 KR 20190026396

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LEE, JEONG WOO y
HEO, MIN JI

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 973 105 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

Batería secundaria de litio

Campo técnico

La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio que tiene excelentes características de vida útil y características de hinchamiento a alta tensión.

Antecedentes de la técnica

La demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado significativamente a medida que han aumentado el desarrollo tecnológico y la demanda con respecto a los dispositivos móviles. Entre estas baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía, alta tensión, vida útil por ciclo prolongada y baja tasa de autodescarga.

Recientemente, la demanda de baterías de alta capacidad tiende a aumentar cada vez más y, por consiguiente, se han llevado a cabo activamente la investigación y el desarrollo de baterías secundarias de litio que se hacen funcionar a alta tensión (por ejemplo, 4,3 V o más) lo que puede aumentar la capacidad de la batería.

Se han usado diversos óxidos de litio y metal de transición, tales como LiCoO_2 y $\text{LiNi}_{1-n}\text{Co}_n\text{Mn}_m\text{O}_2$ ($0 < n < 1$, $0 < m < 1$), como materiales activos de electrodo positivo de las baterías secundarias de litio.

$\text{LiNi}_{1-n}\text{Co}_n\text{Mn}_m\text{O}_2$ es ventajoso porque puede lograr características de capacidad relativamente altas, pero, dado que se produce una reacción secundaria a una alta tensión de 4,2 V o más, existe una limitación en el sentido de que se degrada rápidamente el rendimiento de la batería y se produce hinchamiento.

LiCoO_2 es ventajoso porque presenta excelentes características de ciclo incluso a alta tensión, pero, dado que las cantidades residuales de carga y descarga son bajas, existe una limitación en el sentido de que las características de capacidad son deficientes.

Para abordar las limitaciones anteriores, se han propuesto baterías secundarias que usan una mezcla de dos o más óxidos de litio y metal de transición diferentes como material de electrodo positivo. Sin embargo, las baterías secundarias que usan el material de electrodo positivo mixto propuesto hasta la fecha no han mostrado un rendimiento satisfactorio, porque se degrada rápidamente el rendimiento de la batería debido a una reacción secundaria con una disolución de electrolito cuando se repiten la carga y descarga a alta tensión, o las características de capacidad son insuficientes.

El documento KR 2018 0001989 A describe una batería recargable de iones de litio que comprende: un electrodo positivo que contiene el 75 % en masa o más de ácido de cobalto y litio con respecto a la masa total de un material activo de electrodo positivo; y un electrolito que incluye dos tipos de ésteres de ácido carboxílico y un compuesto de nitrilo que tiene un peso molecular de 110 o más. En los dos tipos de ésteres de ácido carboxílico, el contenido de éster de ácido carboxílico de un éster de ácido carboxílico que tiene una menor viscosidad es mayor que el contenido de éster de ácido carboxílico de un éster de ácido carboxílico que tiene una mayor viscosidad. La viscosidad del electrolito a 20 °C es de 4,0 mPas o más.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que tiene excelentes características de ciclo y características de hinchamiento durante un funcionamiento a alta tensión.

Solución técnica

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye: un electrodo positivo que incluye una capa de material activo de electrodo positivo que incluye un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso representado por la [Fórmula 1] a continuación y un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso representado por la [Fórmula 2] a continuación en una razón en peso de 50:50 a 80:20; un electrodo negativo que incluye una capa de material activo de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo; y un electrolito que incluye un disolvente orgánico y una sal de litio, en la que el diámetro de partícula promedio de las partículas primarias del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso es de 3 μm o más, tal como se determina mediante el método descrito más adelante, y el disolvente orgánico incluye propionato de propilo y un disolvente de carbonato cíclico que contiene carbonato de etileno y carbonato de propileno, en la que el carbonato de etileno se incluye en una cantidad del 23 % en peso o menos en el disolvente orgánico:

[Fórmula 1]



en la que, en la [Fórmula 1],

M¹ comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B y Mo,

A comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, At y S, y

$$1,0 \leq x \leq 1,30, 0,3 \leq y < 1, 0 < z \leq 0,6, 0 < w \leq 0,6, 0 \leq v \leq 0,2 \text{ y } 0 \leq p \leq 0,2;$$

[Fórmula 2]



en la que, en la fórmula 2,

M² comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B y Mo,

B comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, At y S, y

$$0 \leq a \leq 0,2 \text{ y } 0 \leq b \leq 0,1.$$

Efectos ventajosos

Dado que una batería secundaria de litio según la presente invención tiene un amplio intervalo de tensión de funcionamiento mediante el uso de una mezcla de un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso y un óxido a base de litio y cobalto como material activo de electrodo positivo e incluye una gran cantidad del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso que tiene excelentes características de capacidad, las características de capacidad son excelentes.

Además, en la batería secundaria de litio según la presente invención, dado que se usan partículas grandes, en las que el diámetro de partícula promedio de las partículas primarias del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso es de 3 μm o más, el área de contacto con una disolución de electrolito es menor que la de un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso convencional, que se ha usado habitualmente, para minimizar una reacción secundaria con la disolución de electrolito y, por consiguiente, puede suprimirse de manera efectiva la degradación de la capacidad y la generación de hinchamiento durante un funcionamiento a alta tensión.

Además, dado que la batería secundaria de litio según la presente invención incluye carbonato de etileno, que se descompone fácilmente a altas temperaturas, en una pequeña cantidad del 23 % en peso o menos y usa un electrolito que contiene una cantidad excesiva de propionato de propilo con alta estabilidad a alta temperatura, presenta características de ciclo a alta tensión estables incluso cuando la cantidad de óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso es grande.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) del polvo de Li[Ni_{0,5}Co_{0,3}Mn_{0,2}]O₂ preparado mediante el ejemplo de preparación 1;

la figura 2 es una imagen de SEM del polvo de Li[Ni_{0,5}Co_{0,3}Mn_{0,2}]O₂ preparado mediante el ejemplo de preparación 2;

la figura 3 es un gráfico que compara las retenciones de capacidad y las características de hinchamiento de las baterías secundarias preparadas mediante los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2;

la figura 4 es un gráfico que compara las retenciones de capacidad y las características de hinchamiento de las baterías secundarias preparadas mediante el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 3; y

la figura 5 es un gráfico que compara las retenciones de capacidad y las características de hinchamiento de las baterías secundarias preparadas mediante el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 4.

Modo de llevar a cabo la invención

Se entenderá que las expresiones o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán como el significado definido en los diccionarios de uso habitual, y se entenderá además que las expresiones o términos deben interpretarse con un significado que concuerde con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir apropiadamente el significado de las expresiones o términos para explicar de la mejor manera la invención.

La expresión "diámetro de partícula promedio" en la presente memoria descriptiva se define como un diámetro de partícula en un volumen acumulativo del 50 % en una curva de distribución de tamaño de partícula, y el diámetro de partícula promedio (D_{50}) se mide usando un método de difracción láser. Específicamente, después de dispersar las partículas objetivo en un medio de dispersión, se introduce el medio de dispersión en un instrumento de medición del tamaño de partícula por difracción láser comercial (por ejemplo, Microtrac MT 3000) y se irradia con ondas ultrasónicas que tienen una frecuencia de aproximadamente 28 kHz y una salida de 60 W, y luego el instrumento de medición calcula el diámetro de partícula promedio (D_{50}) al volumen acumulativo del 50 %.

Además, en la presente memoria descriptiva, la expresión "%" indica el % en peso a menos que se especifique de otro modo.

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

Una batería secundaria de litio de la presente invención incluye un electrodo positivo que incluye una capa de material activo de electrodo positivo, un electrodo negativo que incluye una capa de material activo de electrodo negativo y un electrolito, en la que la capa de material activo de electrodo positivo incluye un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso representado por la [Fórmula 1] que tiene un diámetro de partícula promedio D_{50} de las partículas primarias de 3 μm o más y un óxido a base de litio y cobalto representado por la [Fórmula 2] en una razón en peso de 50:50 a 80:20 como material activo de electrodo positivo, se usa un disolvente mixto que incluye propionato de propilo y un disolvente de carbonato cíclico que contiene carbonato de etileno y carbonato de propileno como disolvente orgánico del electrolito, y el carbonato de etileno se incluye en una cantidad del 23 % en peso o menos en el disolvente orgánico.

Con respecto a una batería secundaria que usa normalmente un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso solo como material activo de electrodo positivo, dado que se produjo una reacción secundaria a una tensión de 4,20 V o más para degradar rápidamente las características de la batería, hubo una limitación en el sentido de que no era posible el funcionamiento a alta tensión. Con respecto a una batería secundaria que usaba óxido a base de litio y cobalto solo como material activo de electrodo positivo, era posible un funcionamiento a alta tensión, pero había una limitación en el sentido de que las características de capacidad eran deficientes.

Para abordar las limitaciones anteriores, se han propuesto baterías secundarias que usan una mezcla de óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso y óxido a base de litio y cobalto, pero estas baterías secundarias convencionales usan polvo en forma de partícula secundaria, en las que se agregan una pluralidad de partículas primarias que tienen un diámetro de partícula de aproximadamente 0,1 μm a aproximadamente 1 μm , como óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso. En un caso en el que se usa la partícula secundaria de óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso formada mediante la agregación de las partículas primarias que tienen un diámetro de partícula promedio pequeño tal como se describió anteriormente, dado que se produce de manera grave una reacción secundaria con una disolución de electrolito debido a una alta área de superficie específica y se produce un fenómeno de agrietamiento, en el que se abren poros entre las partículas primarias en un proceso de carga y descarga, se degradan rápidamente las características de ciclo a alta tensión incluso aunque se use óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso con el óxido a base de litio y cobalto y, por tanto, es difícil obtener un rendimiento satisfactorio a alta tensión.

Además, cuando se mezclan y usan el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso y el óxido a base de litio y cobalto, puede aumentarse la cantidad del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso para lograr características de alta capacidad, pero, dado que el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso tiene una baja estabilidad estructural a alta temperatura y alta tensión, se produjo un problema en el que se degradó rápidamente el rendimiento de la batería en condiciones de alta temperatura y/o alta tensión cuando la cantidad del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso se aumentó hasta el 50 % en peso o más y, como resultado, hubo una limitación en la mejora de la capacidad.

Como resultado de una cantidad significativa de investigación realizada para resolver el problema descrito anteriormente y desarrollar una batería secundaria de litio que tenga excelentes características a alta tensión, los presentes inventores han descubierto que, cuando se usa un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso representado por la [Fórmula 1] que tiene un diámetro de partícula promedio de las partículas primarias de 3 μm o más, en combinación con un electrolito de una composición específica, pueden obtenerse características de ciclo y características de hinchamiento a alta tensión estables incluso aunque se aumente la cantidad del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso hasta el 50 % en peso o más, lo que conduce de ese modo a la culminación de la presente invención.

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle cada componente de la batería secundaria de litio de la presente invención.

5 Electrodo positivo

El electrodo positivo según la presente invención incluye una capa de material activo de electrodo positivo que incluye un material de electrodo positivo mixto que se compone de dos materiales activos de electrodo positivo con composiciones diferentes. Específicamente, la capa de material activo de electrodo positivo según la presente invención incluye un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso que tiene un diámetro de partícula de las partículas primarias de 3 μm o más y un óxido a base de litio y cobalto.

El óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso es un óxido de metal de transición compuesto de litio que contiene níquel, cobalto y manganeso como elementos de metal de transición, en el que el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso está representado por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la [Fórmula 1], M^1 es un elemento dopante sustituido para sitios de metal de transición y puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en tungsteno (W), cobre (Cu), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), zirconio (Zr), zinc (Zn), aluminio (Al), indio (In), tántalo (Ta), itrio (Y), lantano (La), estroncio (Sr), galio (Ga), escandio (Sc), gadolinio (Gd), samario (Sm), calcio (Ca), cerio (Ce), niobio (Nb), magnesio (Mg), boro (B) y molibdeno (Mo).

A es un elemento sustituido para sitios de oxígeno y puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), yodo (I), astato (At) y azufre (S).

x representa una razón atómica de litio con respecto a los metales de transición totales en el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, en la que x puede estar en un intervalo de 1 a 1,30, preferiblemente de mayor de 1 a 1,30 o menos, y más preferiblemente de 1,005 a 1,30, para por ejemplo, de 1,01 a 1,20. En un caso en el que la razón atómica del litio satisface el intervalo anterior, puede obtenerse un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, en el que la cristalinidad es alta mientras que el diámetro de partícula promedio de las partículas primarias es de 3 μm o más y el mezclado de cationes es bajo.

y representa una razón atómica de níquel entre los metales de transición en el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, en la que y está en un intervalo de 0,3 o más a menos de 1, por ejemplo, de 0,5 a 0,95. Dado que puede lograrse una mayor capacidad a medida que aumenta la cantidad de níquel entre los metales de transición, resulta más ventajoso que la razón atómica del níquel sea de 0,5 o más para lograr una alta capacidad.

z representa una razón atómica de cobalto entre los metales de transición en el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, en la que z está en un intervalo de más de 0 a 0,6 o menos, por ejemplo, de 0,01 a 0,4.

w representa una razón atómica de manganeso entre los metales de transición en el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, en la que w está en un intervalo de más de 0 a 0,6 o menos, por ejemplo, de 0,01 a 0,4.

v representa una razón atómica del elemento dopante M^1 dopado en los sitios de metal de transición en el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, en la que v puede estar en un intervalo de 0 a 0,2, por ejemplo, de 0 a 0,1. En un caso en el que se añade el elemento dopante M^1 , hay un efecto de mejora de la estabilidad estructural del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, pero, dado que puede reducirse la capacidad cuando se aumenta la cantidad del elemento dopante, es deseable que el elemento dopante se incluya en una razón atómica de 0,2 o menos.

p representa una razón atómica del elemento A sustituido para los sitios de oxígeno, en la que p puede estar en un intervalo de 0 a 0,2, por ejemplo, de 0 a 0,1.

En la fórmula 1, $y+z+w+v = 1$.

El óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso usado en la presente invención tiene un diámetro de partícula promedio de las partículas primarias de 3 μm o más, por ejemplo, de 3 μm a 10 μm . En un caso en el que el diámetro de partícula promedio de las partículas primarias del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso es menor de 3 μm , aumenta el área de contacto con una disolución de electrolito debido a un aumento del área de superficie específica, esto provoca una limitación en el sentido de se disuelven iones metálicos del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso o se intensifica una reacción secundaria con la disolución de electrolito, y tal fenómeno se produce de manera más significativa cuando la tensión de funcionamiento es alta. Como resultado, se

degradan rápidamente las características de ciclo y se produce hinchamiento en condiciones de alta tensión. Por el contrario, si se usan partículas, en las que el diámetro de partícula promedio de las partículas primarias es de $3\text{ }\mu\text{m}$ o más, como óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, dado que disminuye el área de contacto con la disolución de electrolito, la reacción secundaria con la disolución de electrolito, que provoca hinchamiento y degradación del rendimiento de la batería, no sólo puede minimizarse, sino que también puede mejorarse la densidad de compresión durante la preparación del electrodo positivo para lograr una alta densidad de energía.

Además, en el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso usado en la presente invención, la cantidad de iones Ni^{2+} que ocupan sitios de litio puede estar en un intervalo del 5,0 % at. o menos, por ejemplo, del 0,1 % at. al 4,0 % at. En un caso en el que la cantidad de iones Ni^{2+} que ocupan los sitios de litio satisface el intervalo anterior, puede lograrse un mejor rendimiento electroquímico.

En un caso en el que están presentes cationes de metal de transición que tienen un tamaño similar al de un ion de litio (Li^+) en un óxido de litio y metal de transición, se produce un fenómeno en el que el metal de transición se incorpora en una capa de litio, en el que esto se denomina fenómeno de mezclado de cationes. Con respecto al óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, dado que la diferencia de tamaños entre Li^+ y un ion Co^{3+} , Mn^{4+} o Ni^{3+} es grande, es menos probable que se produzca mezclado de cationes. Sin embargo, dado que un ion Ni^{2+} con un número de oxidación de +2 entre los iones de níquel tiene un tamaño similar al del ion de litio, es probable que se produzca mezclado de cationes. Dado que no se desarrolla apropiadamente una estructura cristalina estratificada cuando los iones Ni^{2+} se mezclan en la capa de litio, se reduce la estabilidad estructural del material activo y los iones Ni^{2+} presentes en la capa de litio impiden el movimiento de los iones de litio y, por tanto, se degrada el rendimiento de la batería. Por tanto, en la presente invención, se permitió que se lograra un rendimiento electroquímico excelente usando óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso en el que la cantidad de iones Ni^{2+} que ocupaban los sitios de litio era del 5,0 % at. o menos.

El óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso puede tener una estructura monolítica que se compone de las partículas primarias o puede estar en forma de una partícula secundaria en la que se agregan 30 o menos, preferiblemente 10 o menos, y más preferiblemente 5 o menos de las partículas primarias. En un caso en el que se usa el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso que tiene la estructura monolítica o una estructura en la que se agrega un número relativamente pequeño de las partículas primarias tal como se describió anteriormente, puede disminuirse el área de superficie específica para minimizar la reacción secundaria con la disolución de electrolito, y puede mejorarse la densidad de compresión para lograr una alta densidad de energía.

El óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso en forma de una única partícula o partícula secundaria puede tener un diámetro de partícula promedio D_{50} de $3\text{ }\mu\text{m}$ a $30\text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente de $3\text{ }\mu\text{m}$ a $15\text{ }\mu\text{m}$, y más preferiblemente de $3\text{ }\mu\text{m}$ a $10\text{ }\mu\text{m}$. En un caso en el que el diámetro de partícula promedio D_{50} del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso satisface el intervalo anterior, puede lograrse una alta densidad de compresión cuando se mezcla el óxido a base de litio y cobalto que va a describirse más adelante y, como resultado, puede obtenerse un efecto de mejora de la densidad de energía.

El óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso de la presente invención tal como se describió anteriormente puede prepararse mediante un método en el que se mezclan una materia prima de litio y un precursor de metal de transición de tal manera que la razón del número de átomos de litio con respecto al número de átomos de metal transición total esté en un intervalo de 1 o más, por ejemplo, de 1,005 a 1,30, y luego se trata térmicamente a una temperatura relativamente alta.

La materia prima de litio, por ejemplo, puede incluir carbonatos que contienen litio (por ejemplo, carbonato de litio, etc.), hidratos (por ejemplo, hidróxido de litio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), etc.), hidróxidos (por ejemplo, hidróxido de litio, etc.), nitratos (por ejemplo, nitrato de litio (LiNO_3), etc.) o cloruros (por ejemplo, cloruro de litio (LiCl), etc.), pero la materia prima de litio no se limita a los mismos.

El precursor de metal de transición, por ejemplo, puede incluir un hidróxido, oxihidróxido, carbonato o complejo orgánico de níquel-manganeso-cobalto o puede incluir un hidróxido, oxihidróxido, carbonato o complejo orgánico de níquel-manganeso-cobalto que contiene el elemento dopante M^1 . Por ejemplo, el precursor a base de níquel-cobalto-manganeso puede ser $[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w](\text{OH})_2$, $[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{Al}_v](\text{OH})_2$, $[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w]\text{O}\cdot\text{OH}$ o $[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{Al}_v]\text{O}\cdot\text{OH}$ (donde y, z, w, y v son los mismos que se definen en la fórmula 1), pero el precursor a base de níquel-cobalto-manganeso no se limita a los mismos.

Es deseable que la temperatura de tratamiento térmico pueda ser una temperatura mayor que la temperatura de sinterización usada normalmente cuando se prepara un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso convencional que tiene la misma razón de metal de transición, por ejemplo, una temperatura que es mayor en $100\text{ }^\circ\text{C}$ o más, que la temperatura de sinterización usada habitualmente. Por ejemplo, la temperatura de tratamiento térmico puede estar en un intervalo de $850\text{ }^\circ\text{C}$ a $1.100\text{ }^\circ\text{C}$, por ejemplo, de $950\text{ }^\circ\text{C}$ a $1.050\text{ }^\circ\text{C}$.

En general, un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso tiene una temperatura de sinterización apropiada

dependiendo de la composición de los metales de transición. Por ejemplo, en un caso en el que la razón atómica de níquel:cobalto:manganeso es de 5:3:2, se sabe que la temperatura de sinterización apropiada está en un intervalo de 750 °C a 850 °C y, en un caso en el que la razón atómica de níquel:cobalto:manganeso es de 8:1:1, se sabe que la temperatura de sinterización apropiada está en un intervalo de 700 °C a 800 °C.

En un caso en el que se realiza sinterización a una temperatura menor que la temperatura de sinterización adecuada, puede degradarse el rendimiento electroquímico debido a un crecimiento insuficiente de los cristales y, si la temperatura de sinterización es excesivamente mayor que la temperatura de sinterización apropiada, puede producirse un fenómeno de mezclado de cationes o desorción de oxígeno que reduce la estabilidad estructural.

En un caso en el que se usa la temperatura de sinterización apropiada convencional, se forma el diámetro de partícula de las partículas primarias del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso para que sea menor de 3 µm (normalmente un nivel de 0,1 µm a 1 µm). El diámetro de partícula de las partículas primarias puede formarse para que sea grande cuando se aumenta la temperatura de sinterización, pero, en un caso en el que sólo se aumenta la temperatura de sinterización sin cambiar otras condiciones, se produce desorción de oxígeno, se genera una gran cantidad de iones Ni^{2+} relativamente más estables que los iones Ni^{3+} , para mantener un estado de equilibrio eléctrico cuando se produce la desorción de oxígeno y, como resultado, se intensifica el fenómeno de mezclado de cationes y se reduce la cristalinidad para degradar significativamente el rendimiento electroquímico.

Sin embargo, en un caso en el que se realiza la sinterización a una temperatura relativamente alta después de que se mezclan la materia prima de litio y el precursor de metal de transición de tal manera que la razón del número de átomos de litio con respecto número de átomos de metal de transición totales esté en un intervalo de 1 o más, por ejemplo, de 1,005 a 1,30 como en la presente invención, puede obtenerse un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, en el que el mezclado de cationes es bajo mientras que el diámetro de partícula promedio de las partículas primarias es de 3 µm o más y la cristalinidad es excelente. Cuando hay muchos iones de litio en los reactantes, aumenta de manera estocástica la proporción de iones de litio que ocupan los sitios de litio y se aumenta el número de oxidación del metal de transición para convertir los iones Ni^{2+} en iones Ni^{3+} . Además, cuando se aumenta el número de oxidación del elemento de metal de transición, aumenta la energía de unión entre un ion de metal de transición y un ion de oxígeno para reducir el espaciado de las capas de metal de transición y, como resultado, puede aumentarse el espaciado entre capas entre la capa de litio y una capa de metal de transición para suprimir la incorporación del metal de transición en la capa de litio. Por tanto, mediante el método descrito anteriormente puede prepararse un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, en el que el mezclado de cationes es bajo mientras que el diámetro de partícula promedio de las partículas primarias es grande, de 3 µm o más, y la cristalinidad es excelente.

A continuación, el óxido a base de litio y cobalto es un óxido de litio y metal de transición que contiene cobalto como elemento de metal de transición, en el que el óxido a base de litio y cobalto está representado por la fórmula 2 a continuación.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, M^2 es un elemento dopante sustituido para sitios de cobalto y puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B y Mo.

B es un elemento sustituido para sitios de oxígeno y puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, At y S.

a representa una razón atómica del elemento dopante M^2 sustituido para los sitios de cobalto, en la que a puede estar en un intervalo de 0 a 0,2, por ejemplo, de 0 a 0,1.

b representa una razón atómica del elemento B sustituido para los sitios de oxígeno, en la que b puede estar en un intervalo de 0 a 0,2, por ejemplo, de 0 a 0,1.

En general, un óxido a base de litio y cobalto tiene mejores características de vida útil y características de hinchamiento a alta tensión que el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso. En un caso en el que se mezcla y usa el óxido a base de litio y cobalto con el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso, la mezcla puede hacerse funcionar de manera estable incluso a una alta tensión de manera similar al óxido a base de litio y cobalto.

Aunque el óxido a base de litio y cobalto usado en la presente invención no se limita a esto, el óxido a base de litio y cobalto puede tener un diámetro de partícula promedio D_{50} de 10 µm a 20 µm, por ejemplo, de 12 µm a 20 µm. En un caso en el que el diámetro de partícula promedio D_{50} del óxido a base de litio y cobalto satisface el intervalo

anterior, el óxido a base de litio y cobalto puede mezclarse con partículas de óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso que tienen un tamaño relativamente más pequeño para lograr una alta densidad de compresión y, como resultado, puede obtenerse un efecto de mejora de la densidad de energía.

En la presente invención, el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso y el óxido a base de litio y cobalto se incluyen en una razón en peso de 50:50 a 80:20, por ejemplo, de 60:40 a 80:20 en la capa de material activo de electrodo positivo. Dado que el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso tiene mejores características de capacidad que el óxido a base de litio y cobalto, pueden mejorarse significativamente las características de capacidad de la batería cuando el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso se incluye en una cantidad del 50 % o más tal como se describió anteriormente.

El peso total del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso y el óxido a base de litio y cobalto puede estar en un intervalo del 80 % en peso al 98 % en peso, por ejemplo, del 85 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando el material activo de electrodo positivo se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, pueden presentarse excelentes características de capacidad.

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir adicionalmente un agente conductor y un aglutinante, si es necesario.

El agente conductor se usa para proporcionar conductividad al electrodo, en el que puede usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga una conductividad electrónica adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería.

Ejemplos específicos del agente conductor pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial; materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico y fibras de carbono; polvo o fibras de metal tal como cobre, níquel, aluminio y plata; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

El agente conductor puede incluirse en una cantidad del 1,5 % en peso o más, preferiblemente del 1,5 % en peso al 5 % en peso, y más preferiblemente del 1,5 % en peso al 3 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Si la cantidad del agente conductor es menor del 1,5 % en peso en el electrodo positivo en el que se mezclan y usan como en la presente invención el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso y el óxido a base de litio y cobalto, puede reducirse la salida.

A continuación, el aglutinante mejora la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y un colector de corriente.

Ejemplos específicos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, carboximetil-celulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 15 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El electrodo positivo de la presente invención puede prepararse según un método típico de preparación de un electrodo positivo, excepto que se usa un material activo de electrodo positivo específico según la presente invención. Específicamente, se recubre el colector de electrodo positivo con una mezcla de materiales de electrodo positivo, que se prepara disolviendo o dispersando el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y/o el agente conductor en un disolvente, y luego puede prepararse el electrodo positivo secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto.

El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar. Además, el colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas en la superficie del colector para mejorar la adhesión del material de electrodo positivo. El colector de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de tela no tejida, y similares.

El disolvente puede ser un disolvente usado normalmente en la técnica y puede incluir dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona o agua, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una

mezcla de dos o más de los mismos. La cantidad del disolvente usado puede ser suficiente si puede ajustarse la mezcla de materiales de electrodo positivo para que tenga una viscosidad apropiada teniendo en cuenta el grosor del recubrimiento de la mezcla de materiales de electrodo positivo, el rendimiento de fabricación y la trabajabilidad, y no está particularmente limitada.

Además, como otro método, el electrodo positivo puede prepararse mediante colada de la mezcla de materiales de electrodo positivo sobre un soporte independiente y luego laminación de una película separada del soporte sobre el colector de electrodo positivo.

Electrodo negativo

A continuación, se describirá un electrodo negativo.

El electrodo negativo según la presente invención incluye una capa de material activo de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo.

El material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno de un material activo de electrodo negativo a base de carbono o un material activo de electrodo negativo a base de silicio.

Como material activo de electrodo negativo a base de carbono, pueden usarse diversos materiales activos de electrodo negativo a base de carbono usados en la técnica, por ejemplo, grafito artificial o grafito natural irregular, plano, en escamas, esférico o fibroso, grafito Kish, carbono pirolítico, brea de mesofase, fibra de carbono a base de brea de mesofase, micropérlas de mesocarbono, breas de mesofase, carbono sinterizado a alta temperatura tal como coques derivados de petróleo o de brea de alquitrán de hulla, carbono blando y carbono duro.

Preferiblemente, el material activo de electrodo negativo a base de carbono puede incluir al menos uno de grafito natural o grafito artificial. Más preferiblemente, el material activo de electrodo negativo a base de carbono puede incluir grafito natural y grafito artificial. En un caso en el que se usan conjuntamente el grafito natural y el grafito artificial, puede aumentarse la adhesión con un colector de corriente para suprimir la exfoliación del material activo.

El material activo de electrodo negativo a base de silicio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en silicio metálico (Si), óxido de silicio (SiO_x , en la que $0 < x < 2$), carburo de silicio (SiC) y una aleación de Si-Y (en la que Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no es Si). El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, bario (Ba), radio (Ra), Sc, Y, Ti, Zr, hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), V, Nb, Ta, dubidio (Db), Cr, Mo, W, seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), Fe, plomo (Pb), rutenio (Ru), osmio (Os), hasio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), Cu, plata (Ag), oro (Au), Zn, cadmio (Cd), B, Al, Ga, estaño (Sn), In, germanio (Ge), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), S, selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), y una combinación de los mismos.

Dado que el material activo de electrodo negativo a base de silicio tiene mayores características de capacidad que el material activo de electrodo negativo a base de carbono, pueden obtenerse mejores características de capacidad cuando se incluye el material activo de electrodo negativo a base de silicio.

Según una realización, el material activo de electrodo negativo puede ser una mezcla del material activo de electrodo negativo a base de silicio y el material activo de electrodo negativo a base de carbono, y, en este caso, la razón de mezclado del material activo de electrodo negativo a base de silicio : el material activo de electrodo negativo a base de carbono puede estar en un intervalo de 1:99 a 50:50, por ejemplo, de 5:95 a 30:70, como razón en peso. En un caso en el que la razón de mezclado del material activo de electrodo negativo a base de silicio con respecto al material activo de electrodo negativo a base de carbono satisface el intervalo anterior, dado que se suprime una expansión de volumen del material activo de electrodo negativo a base de silicio mientras que se mantienen las características de capacidad, puede garantizarse un rendimiento de ciclo excelente.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. En un caso en el que la cantidad de material activo de electrodo negativo satisface el intervalo anterior, pueden obtenerse características de capacidad y propiedades electroquímicas excelentes.

La capa de material activo de electrodo negativo puede incluir adicionalmente un aglutinante y un agente conductor además del material activo de electrodo negativo.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el agente conductor, el material activo y el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa,

celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de nitrilo-butadieno, un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, en el que el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, por ejemplo, el 5 % en peso o menos basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. Puede usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

La capa de material activo de electrodo negativo puede prepararse recubriendo el colector de electrodo negativo con una mezcla de materiales de electrodo negativo, que se prepara disolviendo o dispersando el material activo de electrodo negativo así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor en un disolvente, y secando el colector de electrodo negativo recubierto, o puede prepararse mediante colada de la mezcla de materiales de electrodo negativo sobre un soporte independiente y luego laminación de una película separada del soporte sobre el colector de electrodo negativo.

El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable que se trata en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar, y una aleación de aluminio-cadmio. El colector de electrodo negativo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm y, de manera similar al colector de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas en la superficie del colector para mejorar la adhesión del material activo de electrodo negativo. El colector de electrodo negativo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de tela no tejida, y similares.

El disolvente puede ser un disolvente usado normalmente en la técnica y puede incluir dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona o agua, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. La cantidad del disolvente usado puede ser suficiente si puede ajustarse la mezcla de materiales de electrodo negativo para que tenga una viscosidad apropiada teniendo en cuenta el grosor de recubrimiento de la mezcla de materiales de electrodo negativo, el rendimiento de fabricación y la trabajabilidad, y no está particularmente limitada.

Electrolito

A continuación, se describirá un electrolito.

El electrolito usado en la presente invención incluye un disolvente orgánico y una sal de litio.

El disolvente orgánico incluye un disolvente de carbonato cíclico y propionato de propilo, y el disolvente de carbonato cíclico incluye carbonato de etileno y carbonato de propileno.

Según estudios de los presentes inventores, en una batería secundaria que usa un material de electrodo positivo mixto de óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso y óxido a base de litio y cobalto, en un caso en el que se usa una combinación de los tres compuestos específicos anteriores, es decir, carbonato de etileno, carbonato de propileno y propionato de propilo como disolvente orgánico de electrolito, se ha descubierto que pueden obtenerse características de ciclo y características de hinchamiento excelentes en comparación con el uso de otros tipos de disolventes orgánicos.

El electrolito de la presente invención se caracteriza porque incluye carbonato de etileno en una cantidad menor del 23 % en peso, preferiblemente del 10 % en peso al 23 % en peso en el disolvente orgánico.

Según estudios realizados por los presentes inventores, se descubrió que la cantidad de carbonato de etileno en el electrolito estaba estrechamente relacionada con la degradación del rendimiento a alta tensión. Específicamente, en un caso en el que la cantidad de óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso es del 50 % en peso o más en el material activo de electrodo positivo total, se ha descubierto que se degradan rápidamente las características de ciclo y las características de hinchamiento a alta tensión cuando la cantidad de carbonato de etileno en el disolvente orgánico es del 25 % en peso o más. Se considera que el motivo de esto es que el carbonato de etileno se descompone fácilmente a alta temperatura y alta tensión.

En el electrolito de la presente invención, el propionato de propilo puede incluirse en una cantidad del 50 % en peso o más, por ejemplo, del 50 % en peso al 75 % en peso basado en el peso total del disolvente orgánico. Dado que el propionato de propilo no se descompone fácilmente a alta tensión, pueden suprimirse eficazmente la generación de gas y la degradación del rendimiento de la batería debido a la descomposición de la disolución de electrolito cuando el propionato de propilo se incluye en una cantidad del 50 % en peso o más.

Además, el disolvente de carbonato cíclico puede incluirse en una cantidad del 40 % en peso o menos, preferentemente del 30 % en peso al 40 % en peso, y más preferentemente del 30 % en peso al 35 % en peso basado en el peso total del disolvente orgánico. Cuando la cantidad de disolvente de carbonato cíclico satisface el intervalo anterior, pueden lograrse excelentes características de rendimiento a alta tensión mientras la disolución de electrolito mantiene la viscosidad apropiada.

El disolvente de carbonato cíclico puede incluir el carbonato de etileno y el carbonato de propileno en una razón en peso de 1,5:1 a 3:1, por ejemplo, de 1,5:1 a 2,5:1. En un caso en el que la cantidad de carbonato de etileno es mayor que el intervalo anterior, pueden degradarse las características de hinchamiento y las características de ciclo a alta tensión y, en un caso en el que la cantidad de carbonato de etileno es menor que el intervalo anterior, dado que aumenta la viscosidad de la disolución de electrolito, puede reducirse la movilidad de los iones de litio.

Además de los componentes anteriores, el disolvente orgánico puede incluir adicionalmente un carbonato lineal, tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC) y carbonato de etilmetilo (EMC), si es necesario. En el caso en el que se incluye el carbonato lineal que tiene características de baja viscosidad, dado que se reduce la viscosidad de la disolución de electrolito, puede obtenerse un efecto de mejora de la movilidad de los iones de litio.

A continuación, cualquier sal de litio usada normalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio puede usarse como sal de litio sin limitación y, por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado de entre grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BCl_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_6)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión. Específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiAlO_4 y LiCH_3SO_3 , o una mezcla de dos o más de los mismos.

La sal de litio puede cambiarse apropiadamente en un intervalo utilizable normalmente, pero puede incluirse específicamente en una concentración de 0,8 M a 3 M, por ejemplo, de 0,1 M a 2,5 M en la disolución de electrolito.

Para mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir la reducción de la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería, pueden incluirse diversos aditivos en el electrolito además de los componentes anteriores. El aditivo, por ejemplo, puede incluir un compuesto a base de carbonato de haloalquileño tal como carbonato de fluoroetileno; piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glilima, triamida hexafofórica, un derivado de nitrobenzono, azufre, un colorante de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxi-etanol o tricloruro de aluminio, y estos aditivos pueden usarse solos o en una mezcla de los mismos. En este caso, el aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del electrolito.

Separador

La batería secundaria de litio según la presente invención puede incluir un separador, si es necesario.

El separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de los iones de litio, en el que cualquier separador puede usarse como separador sin limitación particular siempre que se use normalmente en una batería secundaria de litio, y particularmente, puede usarse un separador que tenga una alta capacidad de retención de humedad para un electrolito así como una baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito.

Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tenga dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse una tela no tejida porosa típica, por ejemplo, una tela no tejida formada por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno). Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente el separador que tiene una estructura de una única capa o de múltiples capas.

Dado que la batería secundaria de litio según la presente invención tal como se describió anteriormente tiene una excelente estabilidad y rendimiento electroquímico incluso a alta tensión, una tensión de funcionamiento puede ser

de 4,35 V o más y, en el caso en el que la batería secundaria de litio se haga funcionar a tal alta tensión, pueden lograrse excelentes características de alta capacidad en comparación con una batería secundaria de litio convencional.

5 La batería secundaria de litio según la presente invención tal como se describió anteriormente puede usarse adecuadamente en dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y cámaras digitales, y coches eléctricos tales como vehículos híbridos eléctricos (VHE).

10 Así, según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un paquete de batería que incluye el módulo de batería.

El módulo de batería o el paquete de batería puede usarse como fuente de alimentación de al menos un dispositivo de tamaño mediano y grande de una herramienta eléctrica; automóviles eléctricos, incluidos un vehículo eléctrico (VE), un vehículo híbrido eléctrico y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (VHEE); o un sistema de almacenamiento de energía.

15 La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero puede usarse un tipo cilíndrico que usa una lata, un tipo prismático, un tipo de bolsa o un tipo de botón.

20 La batería secundaria de litio según la presente invención no sólo puede usarse en una celda de batería que se usa como fuente de alimentación de un dispositivo pequeño, sino que también puede usarse como celda unitaria en un módulo de batería de tamaño mediano y grande que incluye una pluralidad de celdas de batería.

25 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle, según ejemplos específicos. Sin embargo, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones de ejemplo se proporcionan para que esta descripción sea minuciosa y completa, y transmita completamente el alcance de la presente invención a los expertos habituales en la técnica.

30 Ejemplo de preparación 1

Se mezclaron la materia prima de litio, LiOH, y el precursor de níquel-cobalto-manganeso, $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$, de tal manera que la razón atómica de Li:metal de transición fuese de 1,05:1,00 y luego se trataron térmicamente a 1.000 °C durante 10 horas para preparar polvo de $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ que tiene un diámetro de partícula promedio D_{50} de las partículas primarias de 5 μm .

40 La figura 1 ilustra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una forma del polvo de $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ preparado tal como se describió anteriormente. Tal como se ilustra en la figura 1, se demostró que en el polvo de $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ se mezclaban partículas individuales en forma de partículas primarias y partículas secundarias, en las que el número de partículas primarias agregadas era de 10 o menos, y el diámetro de partícula promedio D_{50} del polvo de $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ era de 7 μm .

Ejemplo de preparación 2

45 Se preparó polvo de $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1 excepto que se realizó un tratamiento térmico a 800 °C.

50 La figura 2 ilustra una imagen de SEM de una forma del polvo de $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ preparado tal como se describió anteriormente. Tal como se ilustra en la figura 2, el polvo de $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ preparado estaba en forma de una partícula secundaria en la que se agregaron unas pocas decenas de partículas primarias que tenían un diámetro de partícula de 1 μm o menos, y el diámetro de partícula promedio D_{50} de la partícula secundaria era de 6 μm .

Ejemplo 1

55 Se mezclaron un material activo de electrodo positivo, un agente conductor y un aglutinante en un disolvente de N-metilpirrolidona a una razón en peso de 96,9:1,7:1,4 para preparar una mezcla de materiales de electrodo positivo.

60 En este caso, se mezclaron el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso preparado mediante el ejemplo de preparación 1 y LiCoO_2 que tenía un diámetro de partícula promedio D_{50} de 16 μm en una razón en peso de 70:30 y se usaron como material activo de electrodo positivo.

Se usó Li435 de Denka Company Limited como agente conductor y se usó KF9700 de Zeon Corporation como aglutinante.

65

Se recubrió un colector de corriente de aluminio de 10 µm de grosor (aluminio Sam-A) con la mezcla de materiales de electrodo positivo preparada, se secó a 100 °C y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

A continuación, se mezclaron un material activo de electrodo negativo, un aglutinante/espesante y un agente conductor en un disolvente de N-metilpirrolidona a una razón en peso de 95,8:3,7:0,5 para preparar una mezcla de materiales de electrodo negativo. En este caso, se usó grafito artificial (Shanshan Technology, QCGX) como material activo de electrodo negativo, se usó Li435 de Denka Company Limited como agente conductor y se usó BML302 de Zeon Corporation como aglutinante.

Se recubrió un colector de corriente de cobre de 8 µm de grosor (LS Mtron Ltd.) con la mezcla de materiales de electrodo negativo preparada, se secó a 130 °C y luego se laminó para preparar un electrodo negativo.

Se dispuso un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados tal como se describió anteriormente y se inyectó una disolución de electrolito para preparar una batería secundaria de litio. Se usó un disolvente orgánico, en el que se mezclaron carbonato de etileno, carbonato de propileno y propionato de propilo en una razón en peso de 20:10:70, como disolvente orgánico de disolución de electrolito, y se usó LiPF₆ 1,4 M como sal de litio.

Ejemplo 2

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó un disolvente orgánico, en el que se mezclaron carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dietilo y propionato de propilo en una razón en peso de 20:10:20:50, como disolvente orgánico de disolución de electrolito.

Ejemplo 3

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó un disolvente orgánico, en el que se mezclaron carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dietilo y propionato de propilo en una razón en peso de 20:10:40:30, como disolvente orgánico de disolución de electrolito.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó como disolvente orgánico de disolución de electrolito, un disolvente orgánico, en el que se mezclaron carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dietilo en una razón en peso de 20:10:70.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó como disolvente orgánico de disolución de electrolito, un disolvente orgánico, en el que se mezclaron carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dietilo y carbonato de etilmetilo en una razón en peso de 20:10:40:30.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó como disolvente orgánico de disolución de electrolito, un disolvente orgánico, en el que se mezclaron carbonato de etileno, carbonato de propileno y propionato de propilo en una razón en peso de 25:10:65.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezclaron el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso preparado mediante el ejemplo de preparación 2 y LiCoO₂ en una razón en peso de 70:30 y se usaron como material activo de electrodo positivo.

Ejemplo experimental

Se evaluaron las características de hinchamiento y las características de vida útil a alta tensión de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4.

Específicamente, se cargó cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 4 a 1,0 C hasta 4,35 V (punto de corte de 0,05 C) en condiciones de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 23 °C. Posteriormente, se descargó cada batería secundaria de litio a una corriente constante (CC) de 0,5 C hasta 3,0 V.

El comportamiento de carga y descarga anterior se estableció como un ciclo, y se midieron las características de

retención de capacidad e hinchamiento mientras se repetía este ciclo 800 veces.

Los resultados de medición se presentan en las figuras 3 a 5. En la figura 3, se ilustra un gráfico que compara las retenciones de capacidad y las características de hinchamiento de las baterías secundarias preparadas mediante los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2, y en la figura 4, se ilustra un gráfico que compara las retenciones de capacidad y las características de hinchamiento de las baterías secundarias preparadas mediante el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 3. Además, en la figura 5, se ilustra un gráfico que compara las retenciones de capacidad y las características de hinchamiento de las baterías secundarias preparadas mediante el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 4.

Haciendo referencia a la figura 3, con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 1 y 2 en las que se usaron respectivamente las disoluciones de electrolito que no contienen propionato de propilo, puede confirmarse que se degradaron significativamente las características de ciclo y las características de hinchamiento en comparación con las de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 3 en las que se usaron respectivamente las disoluciones de electrolito que satisfacen la composición de la presente invención.

Además, haciendo referencia a la figura 4, en un caso en el que la cantidad de carbonato de etileno era mayor del 25 % en peso, incluso aunque se usase el electrolito que incluye los mismos componentes (ejemplo comparativo 3), puede confirmarse que se degradaron significativamente las características de ciclo y las características de hinchamiento.

Además, haciendo referencia a la figura 5, en un caso en el que se usó una mezcla del óxido a base de litio y cobalto y el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso que tenía un diámetro de partícula primaria pequeño como material activo de electrodo positivo incluso aunque la composición de la disolución de electrolito fuese la misma (ejemplo comparativo 4), puede confirmarse que se degradaron significativamente las características de ciclo y las características de hinchamiento en comparación con las de un caso en el que se usó una mezcla del óxido a base de litio y cobalto y el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso que tenía un diámetro de partícula primaria de 3 μm o más (ejemplo 1).

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria de litio, que comprende:
 - 5 un electrodo positivo que incluye una capa de material activo de electrodo positivo que incluye un óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso representado por la [Fórmula 1] a continuación y un óxido a base de litio y cobalto representado por la [Fórmula 2] a continuación en una razón en peso de 50:50 a 80:20;
 - 10 un electrodo negativo que incluye una capa de material activo de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo; y
 - un electrolito que incluye un disolvente orgánico y una sal de litio,
 - 15 en la que el diámetro de partícula promedio de las partículas primarias del óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso es de 3 μm o más, tal como se determina mediante el método de la descripción, y
 - el disolvente orgánico comprende propionato de propilo y un disolvente de carbonato cíclico que contiene carbonato de etileno y carbonato de propileno,
 - 20 en la que el carbonato de etileno se incluye en una cantidad del 23 % en peso o menos en el disolvente orgánico:
 - [Fórmula 1]
 - 25 $\text{Li}_x[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{M}^1_v]\text{O}_{2-p}\text{A}_p$
 - en la que, en la [Fórmula 1],
 - 30 M^1 comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B y Mo,
 - A comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, At y S, y
 - 35 $1,0 \leq x \leq 1,30$, $0,3 \leq y < 1$, $0 < z \leq 0,6$, $0 < w \leq 0,6$, $0 \leq v \leq 0,2$, $y+z+w+v = 1$ y $0 \leq p \leq 0,2$;
 - [Fórmula 2]
 - $\text{LiCo}_{1-a}\text{M}^2_a\text{O}_{2-b}\text{B}_b$
 - 40 en la que, en la fórmula 2,
 - M^2 comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B y Mo,
 - 45 B comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, At y S, y
 - $0 \leq a \leq 0,2$ y $0 \leq b \leq 0,1$.
2. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el propionato de propilo se incluye en una cantidad del 50 % en peso al 75 % en peso en el disolvente orgánico.
3. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el disolvente de carbonato cíclico se incluye en una cantidad del 40 % en peso o menos en el disolvente orgánico.
- 55 4. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el disolvente de carbonato cíclico incluye carbonato de etileno y carbonato de propileno en una razón en peso de 1,5:1 a 3:1.
5. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la cantidad de iones Ni^{2+} que ocupan sitios de litio en el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso es del 5,0 % at. o menos.
- 60 6. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el óxido a base de litio, níquel, cobalto y manganeso tiene una estructura monolítica que se compone de partículas primarias o está en forma de una partícula secundaria que se forma mediante la agregación de 30 o menos de las partículas primarias.
- 65 7. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la capa de material activo de electrodo positivo comprende además un agente conductor y un aglutinante.

8. Batería secundaria de litio según la reivindicación 7, en la que el agente conductor se incluye en una cantidad del 1,5 % en peso o más basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.
- 5 9. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el material activo de electrodo negativo comprende al menos uno de un material activo de electrodo negativo a base de carbono o un material activo de electrodo negativo a base de silicio.
- 10 10. Batería secundaria de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el carbonato de etileno se incluye en una cantidad del 10 % en peso al 23 % en peso en el disolvente orgánico.

FIG. 1

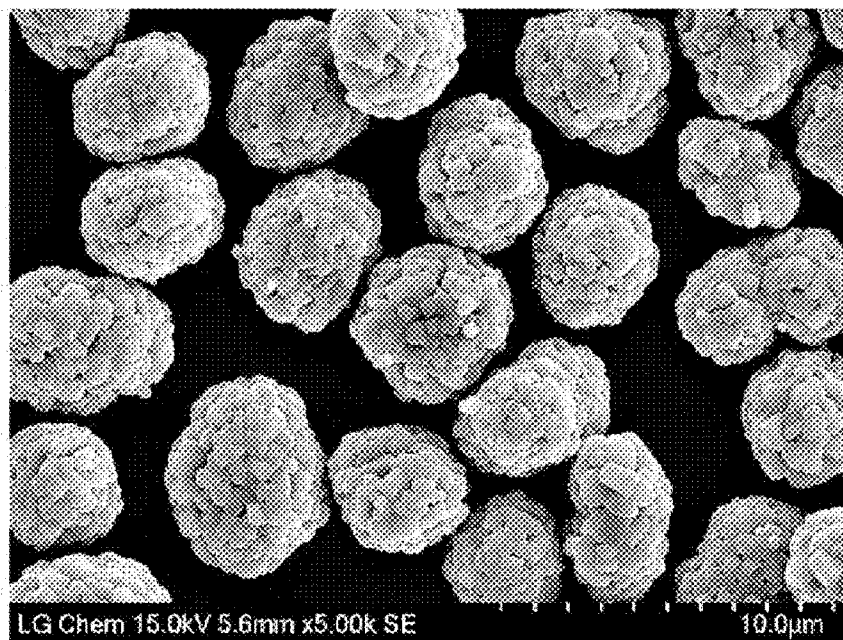
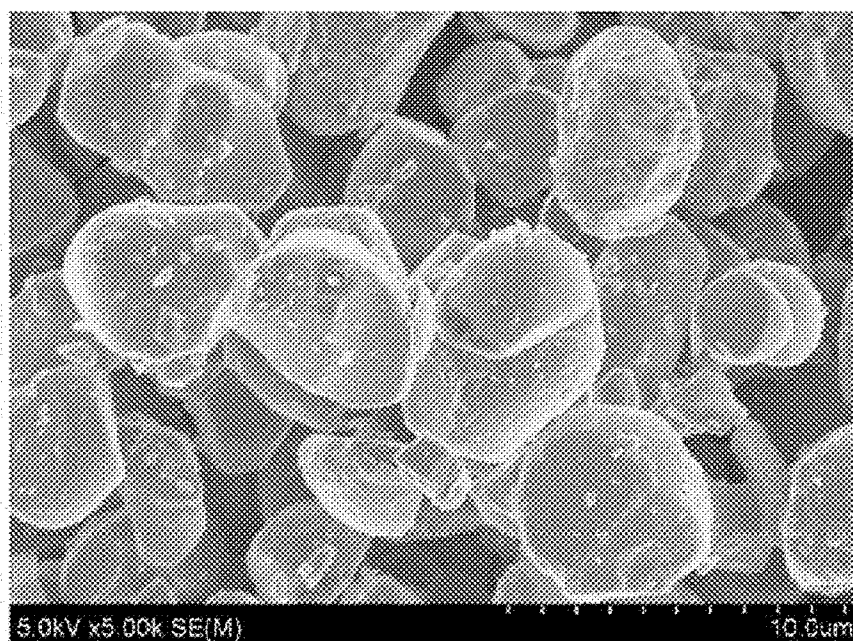


FIG. 2

FIG. 3

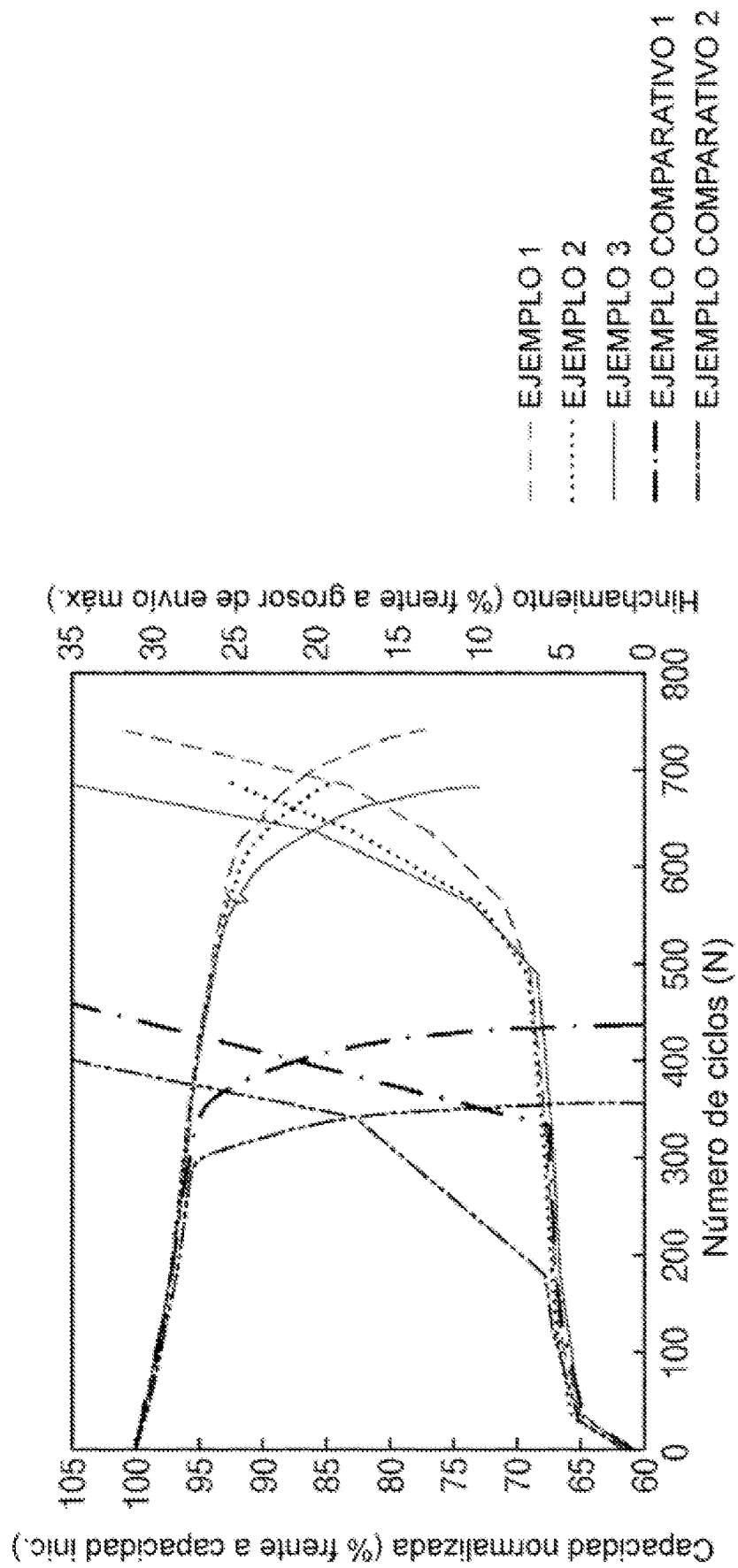


FIG. 4

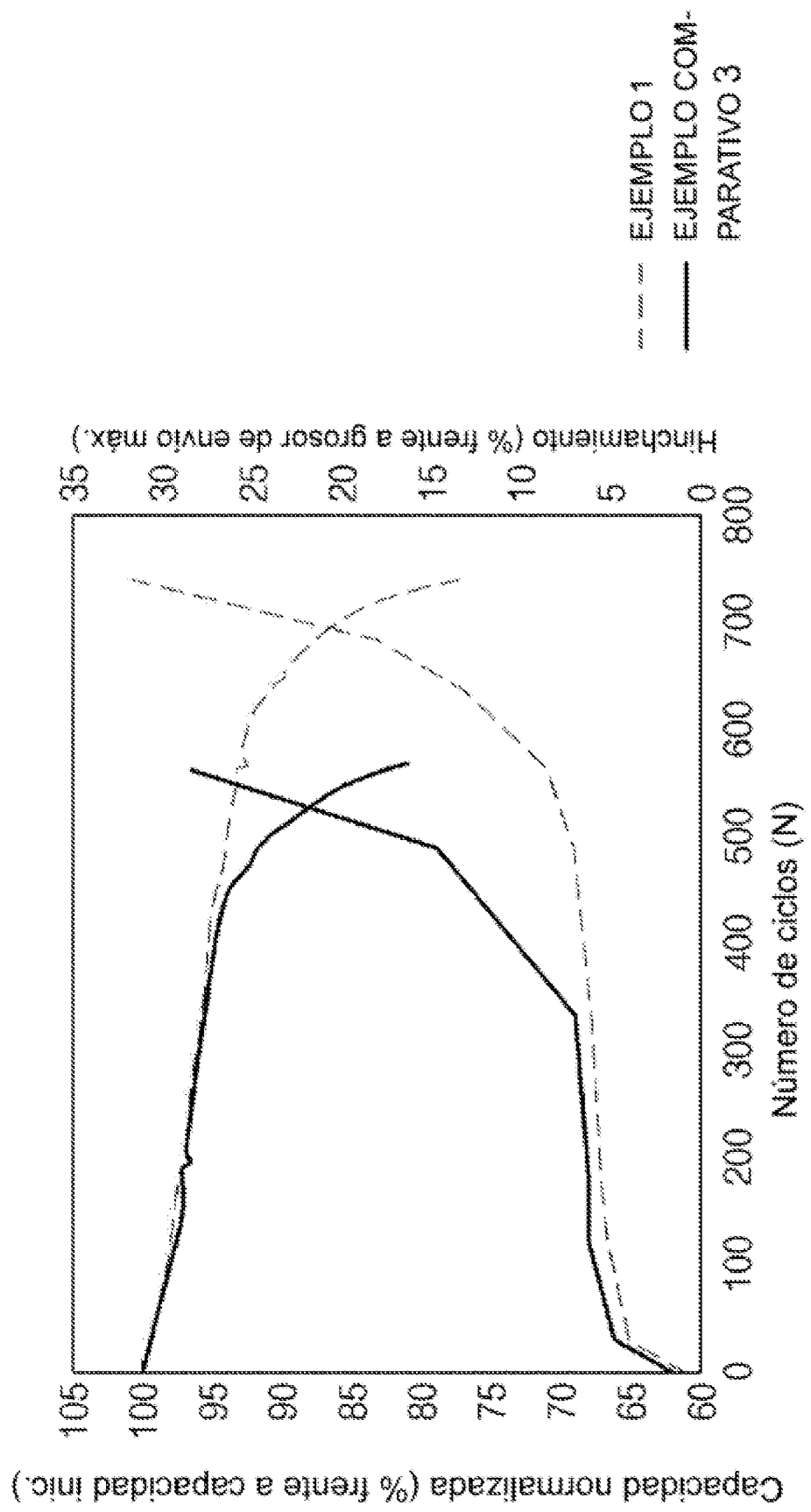


FIG. 5

