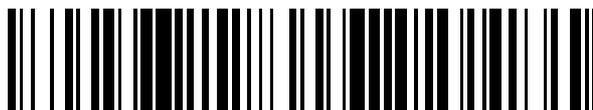


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 375**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2015** **E 15181995 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019** **EP 2991138**

54 Título: **Método para la producción de capa de material activo de electrodo positivo para batería de iones de litio y capa de material activo de electrodo positivo para batería de iones de litio**

30 Prioridad:

29.08.2014 JP 2014176599

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

12.06.2020

73 Titular/es:

TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1 Toyota-cho
Toyota-shi, Aichi-ken 471-8571, JP

72 Inventor/es:

SHINDO, YOHEI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 766 375 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de capa de material activo de electrodo positivo para batería de iones de litio y capa de material activo de electrodo positivo para batería de iones de litio

[Campo técnico]

- 5 La presente invención se refiere a un método para la producción de una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio y a una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio producida mediante el método.

[Antecedentes de la técnica]

- 10 Las baterías secundarias de iones de litio se conocen como baterías secundarias que tienen una alta capacidad de carga-descarga y que son capaces de generar un alto rendimiento. En la actualidad, las baterías secundarias de iones de litio se emplean principalmente como fuentes de energía para dispositivos electrónicos portátiles y también son prometedoras como fuentes de energía para vehículos eléctricos, que se prevé que prevalecerán en el futuro.

- 15 Las baterías secundarias de iones de litio tienen, en el electrodo positivo y el electrodo negativo, los respectivos materiales activos capaces de intercalar y desorber litio (Li) y estas funcionan mediante la migración de iones de litio en la solución de electrolito entre los dos electrodos. En una batería secundaria de iones de litio, el material activo de electrodo positivo empleado es principalmente un óxido de complejo de metal que contiene litio, tal como el óxido de complejo de litio-cobalto, mientras que el material activo de electrodo negativo empleado es principalmente un material de carbono con una estructura de múltiples capas.

- 20 Sin embargo, las capacidades de las baterías secundarias de iones de litio existentes no se pueden considerar satisfactorias y se desean capacidades más altas.

- 25 A este respecto, se ha propuesto, en los últimos años, aumentar el potencial de funcionamiento máximo del electrodo positivo, aumentando de este modo la tensión del circuito abierto entre los terminales de batería. De manera específica, la tensión del circuito abierto posterior a la carga entre los terminales de batería en una batería secundaria de litio común de la técnica anterior ha sido de 4,2 V o menos al finalizar la carga y, por lo tanto, se ha propuesto aumentar aún más la tensión con el fin de lograr una capacidad aún mayor para la batería secundaria de litio. Sin embargo, el aumento de la tensión exacerba el problema de la descomposición oxidativa de la solución de electrolito cerca del electrodo positivo durante la carga.

- 30 En respuesta a este problema, el Documento de patente 1 enseña que, durante la formación de una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio que funciona a alta tensión, resulta posible mejorar la durabilidad de la batería de iones de litio obtenida mediante el empleo de un fosfato inorgánico, tal como fosfato de litio, además del material activo de electrodo positivo.

- 35 El Documento de patente 2 describe una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende: una placa de electrodo positivo provista de una mezcla de electrodos positivos que contiene material activo de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un electrolito no acuoso y un mecanismo de seguridad sensible a la presión que se acciona mediante el aumento de la presión interna. El material activo de electrodo positivo contiene óxido de material compuesto de litio-manganeso que contiene del 10 al 61 % en masa del elemento manganeso. La mezcla de electrodos positivos contiene carbonato de litio o carbonato de calcio y fosfato de litio. El electrolito no acuoso contiene un aditivo orgánico elaborado de al menos uno seleccionado entre bifenilo, un compuesto de cicloalquilbenceno y un compuesto que tiene carbono cuaternario adyacente a un anillo de benceno.

40 [Lista de citas]

[Bibliografía de patentes]

[Documento de patente 1] Publicación de patente japonesa no examinada n.º 2014-103098

[Documento de patente 2] Publicación de patente estadounidense no examinada n.º 2011/177364 A1

[Compendio de la invención]

45 [Problemas a resolver por la invención]

La capa de material activo de electrodo positivo del Documento de patente 1 minimiza los problemas con la durabilidad de las baterías de iones de litio y, en particular, las baterías de iones de litio que funcionan a alta tensión. Sin embargo, en cuanto al uso industrial, existe la demanda de una batería de iones de litio que tenga no solo una mayor durabilidad, sino también un rendimiento aún mayor.

[Medios para resolver los problemas]

Como resultado de una investigación diligente, los presentes inventores han ideado la invención como se define en las reivindicaciones.

[Efecto de la invención]

- 5 Según el método de la invención para la producción de una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio, resulta posible no solo mejorar la durabilidad de una batería de iones de litio y, en particular, una batería de iones de litio que funciona a alta tensión, sino también mejorar la resistencia interna de la batería de iones de litio, como propiedad fundamental.

[Breve descripción de los dibujos]

- 10 La FIG. 1 es un diagrama que muestra la diferencia en cuanto a la resistencia interna y la retención de capacidad de las baterías de iones de litio que difieren entre sí en la proporción de la segunda sal de litio (Li_2CO_3) con respecto a la primera sal de litio (Li_3PO_4) en la suspensión de mezcla de electrodos positivos (Ejemplo comparativo 1 y Ejemplos 1 a 4).

- 15 La FIG. 2 es un diagrama que muestra las diferencias en cuanto a la resistencia interna y la retención de capacidad de las baterías de iones de litio que difieren entre sí en la proporción de la segunda sal de litio (LiOH) con respecto a la primera sal de litio (Li_3PO_4) en la suspensión de mezcla de electrodos positivos (Ejemplo comparativo 1 y Ejemplos 5 y 6).

[Realizaciones para llevar a cabo la invención]

((Método para la producción de una capa de material activo de electrodo positivo para batería de iones de litio))

- 20 El método para la producción de una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio según la invención comprende revestir un sustrato con una suspensión de mezcla de electrodos positivos que contiene un material activo de electrodo positivo, una primera sal de litio, una segunda sal de litio y un disolvente y retirar por secado el disolvente.

- 25 La suspensión de mezcla de electrodos positivos que se empleará en el método de la invención puede contener, además, un material conductor, un aglutinante y otros componentes aditivos opcionales. Asimismo, la suspensión de mezcla de electrodos positivos se puede obtener mediante el amasado del material activo de electrodo positivo, la primera sal de litio, la segunda sal de litio, el disolvente y los otros componentes opcionales.

- 30 Según el método de la invención, resulta posible no solo mejorar la durabilidad de una batería de iones de litio y, en particular, una batería de iones de litio que funciona a alta tensión, sino también mejorar la propiedad fundamental de la resistencia interna de la batería de iones de litio. Las baterías de iones de litio que funcionan a alta tensión incluyen, de manera específica, baterías de iones de litio que tienen un intervalo de tensión en circuito abierto de 4,3 V (Li/Li^+) y mayor.

- 35 Sin desear quedar ligados a ninguna teoría, se cree que la razón por la que la capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio que se obtiene mediante el método de la invención mejora la durabilidad y la resistencia interna de la batería de iones de litio en la que se emplea es que la primera y segunda sal de litio forma una película de revestimiento delgada sobre las partículas de material activo de electrodo positivo en la capa de material activo de electrodo positivo y la película de revestimiento inhibe la descomposición oxidativa de la solución de electrolito en las partículas de material activo de electrodo positivo.

(Primera sal de litio)

- 40 En el método de la invención, la primera sal de litio es fosfato de litio (Li_3PO_4). La primera sal de litio se puede emplear en cualquier cantidad deseada en un intervalo que no impida el efecto de la invención. Por ejemplo, la primera sal de litio se puede emplear en una cantidad del 0,5 % en peso o mayor, el 1,0 % en peso o mayor o el 1,5 % en peso o mayor, con respecto al material activo de electrodo positivo. Asimismo, por ejemplo, la primera sal de litio se puede emplear en una cantidad del 10,0 % en peso o menos, el 5,0 % en peso o menos o el 3,0 % en peso o menos, con respecto al material activo de electrodo positivo.

(Segunda sal de litio)

- 50 La segunda sal de litio se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de litio, nitrato de litio, acetato de litio, sulfato de litio y combinaciones de los mismos y, en especial, hidróxido de litio. La segunda sal de litio se puede emplear en una cantidad del 1 % en moles o mayor, el 3 % en moles o mayor, el 5 % en moles o mayor o el 7 % en moles o mayor, en base al número de átomos de litio, con respecto a la primera sal de litio. Asimismo, la segunda sal de litio se puede emplear en una cantidad del 50 % en moles o menos, el 40 % en moles o menos o el 33 % en moles o menos, en base al número de átomos de litio, con respecto a la primera sal de litio.

(Material activo de electrodo positivo)

5 El material activo de electrodo positivo puede ser un óxido de metal que contiene litio y al menos un metal de transición seleccionado de manganeso, cobalto, níquel y titanio, cuyos ejemplos incluyen cobaltato de litio (LiCoO_2), manganato de litio (LiMn_2O_4), niquelato de litio (LiNiO_2) y combinaciones de los mismos, tales como níquel-manganato de litio y níquel-cobalto-manganato de litio. Un ejemplo de níquel-cobalto-manganato de litio es $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

10 El método de la invención se puede emplear de manera más adecuada para la producción de una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio que funciona a alta tensión, en cuyo caso el material activo de electrodo positivo empleado puede ser un material activo de electrodo positivo basado en espínela de níquel-manganeso, tal como $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-w}$ ($0 < x < 2$, $0 \leq w < 2$) y, en particular, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Los sitios de metal de transición del material activo de electrodo positivo basado en espínela de níquel-manganeso también pueden incluir elementos de sustitución, tales como titanio (Ti) e hierro (Fe).

(Disolvente)

15 El disolvente empleado puede ser un disolvente aprótico polar que no afecte de manera negativa al material activo de electrodo positivo en la suspensión de mezcla de electrodos positivos y, en especial, un disolvente orgánico aprótico polar, tal como NMP (N-metil-2-pirrolidona).

(Sustrato)

20 El sustrato sobre el que se va a revestir la suspensión de mezcla de electrodos positivos puede ser un colector de electrodos positivos. Cuando se emplea una suspensión de mezcla de electrodos positivos sobre un sustrato distinto a un colector de electrodos positivos, la capa de material activo de electrodo positivo obtenida se puede laminar sobre el colector de electrodos positivos antes o después de la retirada por secado del disolvente.

El colector de electrodos positivos puede ser cualquier colector deseado y, por ejemplo, el colector empelado puede ser un metal, tal como plata, cobre, oro, aluminio, níquel, hierro, acero inoxidable, titanio o una aleación de los anteriores y, en particular, se pueden emplear colectores de aluminio o aleación de aluminio.

(Material conductor)

25 Los ejemplos del material conductor opcional incluyen materiales conductores basados en carbono y, en particular, materiales de negro de carbono, tales como negro de acetileno (AB) o negro^R de Ketchen o grafito.

(Aglutinante)

30 Los ejemplos del aglutinante empleado opcionalmente incluyen aglutinantes basados en polímero, tales como fluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de estireno-butadieno (SBR), politetrafluoroetileno (PTFE) y carboximetilcelulosa (CMC). Desde el punto de vista de mejorar la durabilidad de la batería de iones de litio, el aglutinante es preferiblemente uno no de electrolito y lo más preferiblemente PVDF.

((Capa de material activo de electrodo positivo para batería de iones de litio))

35 La capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio de la invención es una capa de material activo de electrodo positivo producida mediante el método de la invención para la producción de una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio.

Con la capa de material activo de electrodo positivo, resulta posible mejorar la durabilidad y la resistencia interna de una batería de iones de litio, cuando se empela en una batería de iones de litio y, en particular, en una batería de iones de litio que funciona a alta tensión.

((Batería de iones de litio))

40 La batería de iones de litio de la invención tiene un colector de electrodos positivos, una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio de la invención, un separador, una capa de material activo de electrodo negativo y un colector de electrodos negativos, apilados en ese orden. En la batería de iones de litio, se impregna una solución de electrolito no acuoso en la capa de material activo de electrodo positivo, el separador y la capa de material activo de electrodo negativo.

45 La batería de iones de litio puede presentar una durabilidad y resistencia interna mejoradas.

Tal batería de iones de litio es, en particular, una batería de iones de litio que funciona a alta tensión y, lo más particularmente, es una batería de iones de litio que tiene un intervalo de tensión en circuito abierto de 4,3 V (Li/Li^+) y mayor. La batería de iones de litio puede tener cualquier forma deseada y, por ejemplo, puede tener la forma de un cilindro, una moneda, una forma rectilínea, una película (laminado) o similares.

5 Sin desear quedar ligados a ninguna teoría, como se ha mencionado anteriormente, se cree que, en la capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio según la invención, la primera y segunda sales de litio forman una película de revestimiento delgada sobre las partículas de material activo de electrodo positivo, minimizando de este modo el problema de descomposición oxidativa de la solución de electrolito cerca del electrodo positivo. Por tanto, se puede predeterminar que la batería de iones de litio de la invención se someta a un tratamiento de acondicionamiento prescrito después de la producción con el fin de formar de manera más fiable la película de revestimiento.

10 El tratamiento de acondicionamiento se puede llevar a cabo mediante la repetición de la carga y descarga de la batería secundaria de iones de litio un número predeterminado de veces. La tasa de carga, la tasa de descarga, la tensión establecida de carga-descarga y otros parámetros durante el tratamiento de acondicionamiento se pueden establecer, según se desee, con el fin de obtener una durabilidad y resistencia interna adecuadas.

(Colector de electrodos positivos y capa de material activo de electrodo positivo)

15 En cuanto al colector de electrodos positivos y la capa de material activo de electrodo positivo, se puede hacer referencia a la descripción del método de la invención para la producción de una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio.

(Separador)

20 El separador empleado puede ser una película de polímero porosa, tal como una película de polietileno (PE) porosa, película de polipropileno (PP) porosa, película de poliolefina porosa o película de cloruro de polivinilo porosa. También se puede emplear una película de electrolito de polímero conductor de iones de litio o iones como separador. Tales separadores se pueden emplear solos o en combinaciones. Desde el punto de vista de aumentar el rendimiento de la batería, se prefiere emplear un separador revestido de tres capas que comprende una película de polietileno (PE) porosa intercalada por películas de polipropileno (PP) porosas superior e inferior.

(Capa de material activo de electrodo negativo)

25 La capa de material activo de electrodo negativo contiene un material activo de electrodo negativo y el material activo de electrodo negativo empleado puede ser un material capaz de intercalar y desintercalar litio, tal como un material de carbono en polvo elaborado de grafito, grafito natural cubierto de carbono amorfo que comprende grafito natural cubierto con carbono amorfo o similares.

Para la producción de la capa de material activo de electrodo negativo, se puede hacer referencia a la descripción de la capa de material activo de electrodo positivo.

30 Por ejemplo, la capa de material activo de electrodo negativo se puede obtener mediante el amasado del material activo de electrodo negativo, el disolvente, el aglutinante y otros componentes para formar una suspensión de mezcla de electrodos negativos y, a continuación, mediante el revestimiento y el secado de la suspensión de mezclado de electrodos negativos en el colector de electrodos negativos. Cuando se emplea caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinante, se emplea agua preferiblemente como disolvente.

35 (Colector de electrodos negativos)

El colector de electrodos negativos empleado puede ser el mismo material que el indicado para el colector de electrodos positivos y, en particular, se puede emplear cobre, níquel o una aleación de los mismos.

(Solución de electrolito no acuoso)

40 La solución de electrolito no acuoso puede ser una composición obtenida mediante la adición de un electrolito de soporte a un disolvente no acuoso. El disolvente no acuoso puede ser un material seleccionado del grupo que consiste en electrolitos orgánicos, disolventes basados en flúor, carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilmetilo (EMC) o cualquier combinación de dos o más de estos.

45 El disolvente no acuoso es preferiblemente un disolvente basado en flúor, tal como un carbonato fluorado. Como carbonatos fluorados específicos, se prefieren el 2,2,2-trifluoroetil éter carbonato de metilo (MFEC: CAS 156783-95-8) y/o el carbonato de difluorodimetilo (DFDMC) y lo más preferiblemente es una mezcla de estos en una relación en volumen de 50:50.

50 El electrolito de soporte puede ser un material seleccionado del grupo que consiste en compuestos de litio (sales de litio), tales como LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ y LiI , así como combinaciones de dos o más de los mismos. Desde el punto de vista de aumentar la tensión de celda y mejorar la durabilidad, se prefiere LiPF_6 como electrolito de soporte.

A continuación, la presente invención se describirá con mayor detalle con referencia a los ejemplos, con el entendimiento de que el alcance de la invención no se limita a los ejemplos o sus descripciones.

[Ejemplos]

(Ejemplo comparativo 1)

(Fabricación de electrodo positivo)

5 Después de mezclar un material activo de electrodo positivo basado en espinela de níquel-manganeso ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$), fosfato de litio (Li_3PO_4) como primera sal de litio y negro de acetileno como material conductor, se añadieron, además, N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente y fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante disuelto en el disolvente y se preparó una suspensión de mezcla de electrodos positivos.

10 La proporción de fosfato de litio como primera sal de litio con respecto al material activo de electrodo positivo fue del 1,0 % en peso. Asimismo, la relación de mezclado del material activo de electrodo positivo, el negro de acetileno como material conductor y el fluoruro de polivinilideno como aglutinante fue 85:10:5 (relación en masa).

15 La suspensión de mezcla de electrodos positivos obtenida se revistió sobre una hoja de aluminio (espesor de 15 μm) como colector de electrodos positivos mediante un método de cuchilla raspadora y se secó al aire a aproximadamente 80 °C, se retiró el disolvente de N-metilpirrolidona (NMP) y el secado al vacío se llevó a cabo adicionalmente a 120 °C durante 10 horas para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre el colector de electrodos positivos.

A continuación, el colector de electrodos positivos y la capa de material activo de electrodo positivo se prensaron para que se unieran por contacto entre sí, a fin de obtener un colector de electrodos positivos y una capa de material activo de electrodo positivo que tenía un área de electrodo de 1,77 cm^2 (circular con 1,5 cm de diámetro).

(Fabricación de batería secundaria de litio)

20 Se obtuvo una suspensión de mezclado de electrodos negativos empleando grafito como material activo de electrodo negativo, carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes y agua como disolvente y la suspensión de mezcla de electrodos negativos obtenida se aplicó sobre una hoja de cobre como colector de electrodos negativos, a fin de obtener un colector de electrodos negativos y una capa de material activo de electrodo negativo.

25 Asimismo, el colector de electrodos positivos y la capa de material activo de electrodo positivo, el separador, el colector de electrodos negativos y la capa de material activo de electrodo negativo se apilaron y se impregnaron con una solución de electrolito, a fin de fabricar una celda de moneda bipolar CR2032. El separador era un separador revestido de tres capas que comprendía una película de polietileno (PE) porosa intercalada entre películas de polipropileno (PP) porosas superior e inferior. La solución de electrolito comprendía hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) como electrolito de soporte disuelto a una concentración de 1 mol/dm^3 en un disolvente mixto de carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) (relación en volumen de EC y EMC = 3:7).

30

(Ejemplos 1 a 4) no según la presente invención

35 Se fabricó una celda de moneda bipolar CR2032 de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto en que se empleó carbonato de litio (Li_2CO_3) como segunda sal de litio, en proporciones del 7 % en moles (Ejemplo 1), el 17 % en moles (Ejemplo 2), el 33 % en moles (Ejemplo 3) y el 50 % en moles (Ejemplo 4), respectivamente, con respecto al fosfato de litio (Li_3PO_4) como primera sal de litio, en base al número de átomos de litio, a fin de preparar la suspensión de mezcla de electrodos positivos.

(Ejemplos 5 y 6)

40 Se fabricó una celda de moneda bipolar CR2032 de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto en que se empleó hidróxido de litio (LiOH) como segunda sal de litio, en proporciones del 17 % en moles (Ejemplo 5) y el 50 % en moles (Ejemplo 6), respectivamente, con respecto al fosfato de litio (Li_3PO_4) como primera sal de litio, en base al número de átomos de litio, a fin de preparar la suspensión de mezcla de electrodos positivos.

(Ejemplo comparativo 2)

45 Se fabricó una celda de moneda bipolar CR2032 de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto en que la suspensión de mezcla de electrodos positivos se preparó sin emplear fosfato de litio (Li_3PO_4) como primera sal de litio o, en otras palabras, la suspensión de mezcla de electrodos positivos se preparó sin emplear la primera o segunda sal de litio.

(Evaluación)

50 Se empleó un aparato de ensayo de carga-descarga (HJ-1001 SM8A de Hokuto Denko Corp.) para determinar la capacidad de la batería en el intervalo de 3,5 V a 5,5 V con un valor de corriente de 0,2 mA cm^{-2} , a una temperatura de 25 °C. La tasa de 1C se calculó a partir de la capacidad de celda medida y la carga-descarga se realizó 3 veces a la tasa de 1C, como acondicionamiento.

(Evaluación de resistencia interna)

5 Después del acondicionamiento, la carga se realizó a un SOC (estado de carga) del 60 % y, a continuación, después de reposar durante 30 minutos, la descarga se realizó a 25 °C a la tasa de 1C, tasa de 3C y tasa de 5C y la resistencia interna de la batería se evaluó a partir de la sobretensión después de 10 segundos. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y en las FIG. 1 y 2.

(Evaluación de retención de capacidad)

10 Después del acondicionamiento, se realizó una carga de corriente constante hasta 4,9 V a 60 °C, seguida de una descarga hasta 3,5 V a la tasa de 2C y la capacidad de descarga en ese momento se registró como capacidad inicial de la batería. A continuación, un ciclo de carga hasta 4,9 V, seguido de descarga hasta 3,5 V a la tasa de descarga de 2C, se repitió durante un total de 200 ciclos, la capacidad de descarga en el ciclo 200 se registró como capacidad de la batería después de la autonomía y se calculó la retención de capacidad de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y en las FIG. 1 y 2. La retención de capacidad (%) de la batería se calculó mediante la siguiente Fórmula.

Retención de capacidad (%) = (Capacidad de la batería después de la autonomía/Capacidad inicial de la batería) x 100

15 [Tabla 1]

	Primera sal de litio		Tipo	Segunda sal de litio		Resistencia (Ω)	Retención de capacidad (%)
	Tipo	Cantidad de adición con respecto al material activo de electrodo positivo (%) en masa)		Cantidad de adición con respecto a la primera sal de litio (% en moles de Li)			
Ej. comp. 1	Li ₃ PO ₄	1,0	Ninguno	0	22,90	85,28	
Ejemplo 1*	Li ₃ PO ₄	1,0	Li ₂ CO ₃	7	17,10	85,20	
Ejemplo 2*	Li ₃ PO ₄	1,0	Li ₂ CO ₃	17	16,50	85,13	
Ejemplo 3*	Li ₃ PO ₄	1,0	Li ₂ CO ₃	33	15,25	84,53	
Ejemplo 4*	Li ₃ PO ₄	1,0	Li ₂ CO ₃	50	15,25	82,20	
Ej. comp. 1	Li ₃ PO ₄	1,0	Ninguno	0	22,90	85,28	
Ejemplo 5	Li ₃ PO ₄	1,0	LiOH	17	16,90	84,40	
Ejemplo 6	Li ₃ PO ₄	1,0	LiOH	50	16,50	82,70	
Ej. comp. 2	-	0	-	0	16,25	70,25	

* no según la invención

Como se muestra en la Tabla 1, en los Ejemplos 5 y 6, donde la suspensión de mezcla de electrodos positivos contenía una segunda sal de litio (LiOH), además de la primera sal de litio (Li₃PO₄), se mejoró la retención de capacidad de la batería de iones de litio y la resistencia interna de la batería fue baja, en comparación con el Ejemplo comparativo 2, donde la suspensión de mezcla de electrodos positivos no contenía una primera y segunda sales de litio.

- 5 Como también se muestra en la Tabla 1 y en las FIG. 1 y FIG. 2, en los Ejemplos 5 y 6, donde la suspensión de mezcla de electrodos positivos contenía una segunda sal de litio (LiOH), además de la primera sal de litio (Li₃PO₄), la retención de capacidad de la batería de iones de litio se mantuvo a un nivel comparable, mientras que la resistencia interna de la batería fue baja, en comparación con el Ejemplo comparativo 1, donde la suspensión de mezcla de electrodos positivos contenía una primera sal de litio, pero no contenía una segunda sal de litio.
- 10 Circunstancialmente, aunque el hidróxido de litio se usó como segunda sal de litio en los Ejemplos, el nitrato de litio, el acetato de litio o el sulfato de litio, que tenían una facilidad de descomposición aproximadamente similar, también se pueden emplear de la misma manera. Además, la cantidad de segunda sal de litio añadida con respecto a la primera sal de litio se varió dentro del intervalo del 7 al 50 % en moles de Li en los Ejemplos, pero se puede entender a partir de la FIG. 1 y la FIG. 2 que el efecto de la invención se obtiene cuando está presente una segunda sal de litio y, en particular, que el efecto no es insignificante si la cantidad de segunda sal de litio es del 1 % en moles de Li o mayor.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio,
- 5 en donde el método comprende revestir un sustrato con una suspensión de mezcla de electrodos positivos que contiene un material activo de electrodo positivo, una primera sal de litio, una segunda sal de litio y un disolvente y la retirada por secado del disolvente,
- en donde la primera sal de litio es fosfato de litio,
- en donde la segunda sal de litio se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de litio, nitrato de litio, acetato de litio, sulfato de litio y combinaciones de los mismos, y
- 10 en donde la proporción de la segunda sal de litio con respecto a la primera sal de litio es del 1 al 50 % en moles en base al número de átomos de litio.
2. El método según la reivindicación 1, en donde la suspensión de mezcla de electrodos positivos contiene la primera sal de litio en una proporción del 0,5 al 10,0 % en peso con respecto al material activo de electrodo positivo.
3. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el material activo de electrodo positivo es
- 15 un material activo de electrodo positivo basado en espinela de níquel-manganeso.
4. Una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio producida mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Una batería de iones de litio que tiene un colector de electrodos positivos, una capa de material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio según la reivindicación 4, un separador, una capa de material activo de electrodo negativo y un colector de electrodos negativos, apilados en ese orden, y que tiene una solución de electrolito no acuoso impregnada en la capa de material activo de electrodo positivo, el separador y la capa de material activo de electrodo negativo.
- 20

FIG. 1

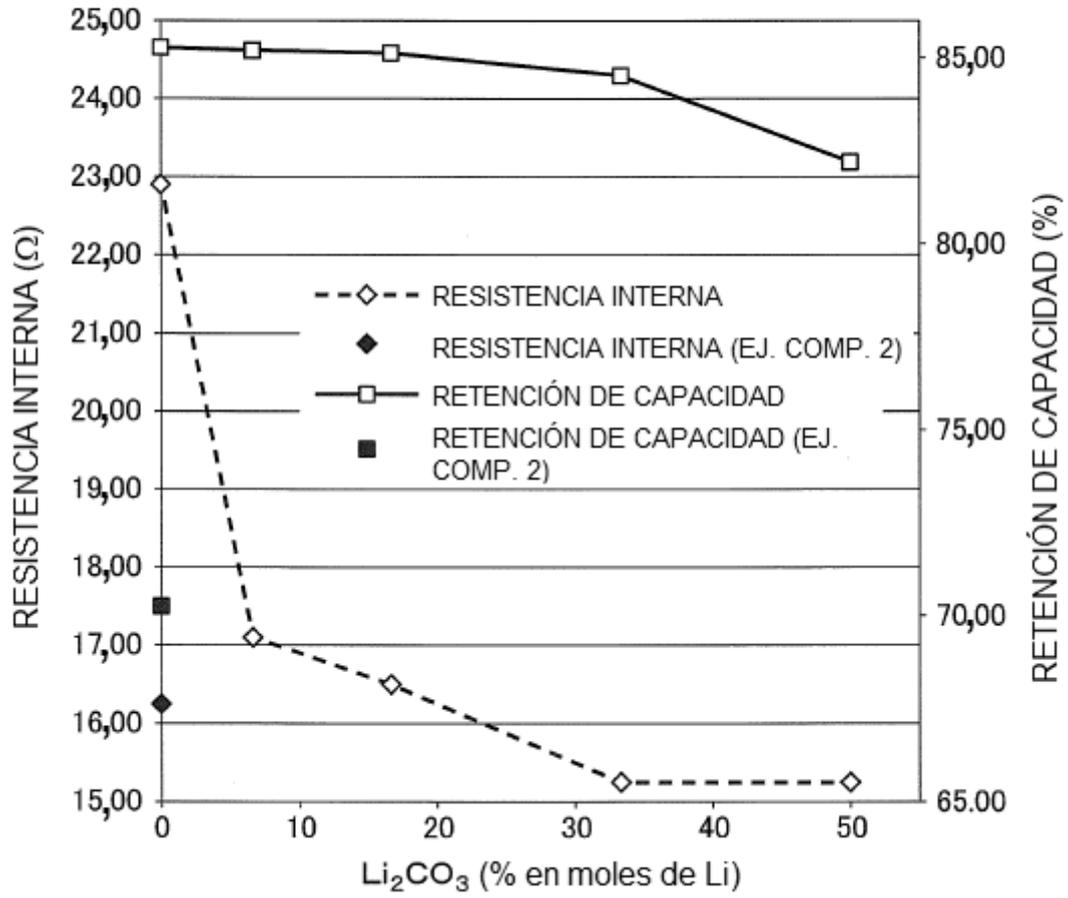


FIG. 2

