



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 339 041**

(51) Int. Cl.:

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 4/50 (2006.01)

H01M 4/52 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05855875 .0**

(96) Fecha de presentación : **23.12.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1831952**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

(54) Título: **Batería secundaria de litio de iones de litio.**

(30) Prioridad: **28.12.2004 US 639275 P**
12.05.2005 US 680271 P
14.07.2005 US 699285 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.05.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.05.2010

(73) Titular/es: **Boston-Power, Inc.**
2200 West Park Drive, Suite 320
Westborough, Massachusetts 01581, US

(72) Inventor/es: **Lampe-Onnerud, Christina, M.**

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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 de iones de litio.

5 Antecedentes de la invención

Baterías recargables, tales como baterías recargables de iones de litio, se usan ampliamente como energía eléctrica para dispositivos electrónicos portátiles con energía de baterías, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras de vídeo, cámaras digitales, PDA y similares. Un paquete de batería de iones de litio para tales dispositivos electrónicos portátiles emplea celdas múltiples que están configuradas en paralelo y en serie. Por ejemplo, un paquete de batería de iones de litio, puede incluir varios bloques conectados en serie donde cada bloque incluye una a más celdas conectadas en paralelo. Cada bloque típicamente tiene un control electrónico que controla los niveles de tensión del bloque. En una configuración ideal, cada una de las celdas incluida en el paquete de baterías es idéntica. Sin embargo, cuando las celdas envejecen y se ciclan, las celdas tienden a desviarse de las condiciones ideales iniciales, que dan como resultado un paquete de celdas desequilibrado (por ejemplo, capacidad diferente, impedancia, velocidad de descarga y carga). Este desequilibrio entre las celdas puede provocar sobrecarga o sobredescarga durante la operación normal de las baterías recargables, y a su vez pueden imponer preocupaciones por la seguridad, tal como explosión (es decir, liberación rápida de gas y posibilidad de fuego).

Tradicionalmente, las baterías recargables de iones de litio convencionales han empleado materiales de tipo LiCoO_2 como el componente activo de cátodos de baterías de iones de litio. Para tal celda de iones de litio que emplea materiales de cátodo activo de tipo LiCoO_2 para ser totalmente cargada, la tensión de carga es usualmente 4,20 V. Con menor tensión de carga, la capacidad es menor, correspondiendo a utilización inferior de materiales de LiCoO_2 activos. Por otra parte, con mayor tensión de carga, la celda es menos segura. En general, es un desafío para las celdas de iones de litio a base de LiCoO_2 para que tengan una alta capacidad, por ejemplo mayor que aproximadamente 3 Ah debido a un alta preocupación por la seguridad. Con el fin de minimizar la preocupación por la seguridad, la reducción de la tensión de carga es una opción. Sin embargo, esto reducirá la capacidad de la celda, y a su vez la densidad de la energía de la celda. Para obtener alta capacidad, el incremento del número de celdas en un paquete de baterías puede ser otra opción en lugar de incrementar la tensión de carga. Sin embargo, el incremento del número de celdas puede dar como resultado un incremento en la probabilidad de desequilibrio entre las celdas, que puede provocar la sobrecarga o la sobredescarga durante la operación normal, como se ha descrito anteriormente.

El documento de Estados Unidos 2005/186474 A1 desvela electrodos positivos para baterías de litio recargables, que comprenden un colector de corriente revestido por dos capas de materiales activos, en el que el material activo para la primera capa es uno o más materiales activos seleccionados entre espinela de óxido de litio y manganeso y derivados de espinela de óxido de litio y manganeso, y el material activo para la segunda capa es uno o más materiales activos seleccionados entre óxido de litio y cobalto, derivados de óxido de litio y cobalto, óxido de litio y níquel y derivados de óxido de litio y níquel. El documento CN-A-1 700 498 describe una batería secundaria de iones de litio que comprende electrodos positivos y negativos, un electrolito y una película de aislamiento, en la que los materiales activos del electrodo están compuestos de espinela de manganato de litio y con capas de niquelato de litio con una proporción de masa de una a nueve y de proporción de radio de grano de 1,5:8.

El documento EP-A-1 022 792 desvela un electrodo positivo para una celda de electrolito no acuoso que comprende una mezcla de óxido de litio y manganeso de tipo espinela representada por una fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ y al menos o bien uno de óxido de litio y cobalto representado por una fórmula $\text{Li}_{1+z}\text{CoO}_2$ u óxido de litio y níquel representado por una fórmula $\text{Li}_{1+z}\text{NiO}_2$.

El documento EP-A-0 762 521 desvela una batería secundaria de iones de litio, en la que el electrodo positivo contiene una espinela de manganato de litio de fórmula de $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ como material activo principal y un óxido de litio y cobalto que tiene la fórmula de Li_xCoO_2 u óxido de litio y níquel o de cobalto y níquel que tiene la fórmula de $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$, como un material subactivo.

El documento JP 2004 006094 A desvela un electrodo positivo para la batería secundaria de iones de litio que contienen (a) una espinela de manganato de litio sustituida con aluminio expresada por la fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Al}_y\text{O}_{4+z}$, y (b) un niquelato de litio sustituido con cobalto/aluminio de fórmula $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (como por ejemplo $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$).

Los materiales activos de electrodos positivos para las baterías secundarias de iones de litio, que comprenden una mezcla de un compuesto de niquelato de litio con una espinela de manganato de litio también se describen en el documento WO 2004/105162 A (que corresponde al documento US2006/035151 A1), documento WO 2004/019433 A (que corresponde al documento EP-A-1 538 686), documento EP-A-1 383 183, documento JP 2002 075369 A, documento JP 2001 243943 A, documento US-A-6 159 636 y documento WO 98/24131 A.

De manera similar, los documentos JP 2003 197180 A, JP 2002 042815 A, JP 2001 319647 A, EP-A-1 100 133 y JP 2000 012030 A desvelan todos materiales activos de electrodos positivos para baterías secundarias de iones de litio, que comprenden una mezcla de un compuesto de cobaltato de litio con una espinela de manganato de litio.

El documento US 2003/073002 A1 describe una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo que contiene, como material activo, una mezcla de un óxido complejo que contiene litio que tiene una estructura cristalina en capas expresada por la fórmula general $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ conjuntamente con o bien un óxido de litio y cobalto o un manganato de litio de tipo espinela. El documento US 2004/197654 A1 desvela materiales activos de electrodos que comprenden dos o más grupos de partículas que tienen diferentes composiciones químicas, en los que cada grupo de partículas comprende un material seleccionado entre: (a) materiales de la fórmula general $\text{A}^1_a\text{M}^1_b(\text{XY}_4)_c\text{Z}_d$, en particular compuestos de olivino, y (b) materiales de la fórmula $\text{A}^2_e\text{M}^2_f\text{O}_g$, en particular compuestos de óxido de litio y níquel u óxido de litio y cobalto, en los que (i) A^1 y A^2 son Li, Na o K; (ii) M^1 y M^2 comprenden un metal de transición; (iii) XY_4 es un resto fosfato o similar y (iv) Z es OH o halógeno.

El documento US 2004/096743 A1 describe un material activo positivo que comprende una o más partículas de niquelato de litio que tiene una superficie y que tiene una fórmula $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_2$ (en la que M' se selecciona entre el grupo constituido por Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, B, Ga, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr y sus mezclas) y un compuesto de olivino que tiene una estructura cristalina de tipo olivino y que tiene una fórmula Li_xMPO_4 (en la que M se selecciona entre un grupo constituido por Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg y sus mezclas), en la que la superficie de las partículas de niquelato de litio están cubiertas con el compuesto de olivino.

La celda de flujo principal mayor se usa principalmente en la industria actualmente llamada celda "18650". Esta celda tiene un diámetro externo de aproximadamente 18 mm y una longitud de 65 mm. Típicamente, la celda 18650 utiliza LiCoO_2 y tiene una capacidad de entre 1800 mAh y 2400 mAh pero celdas tan grandes como 2600 mAh se están usando actualmente. En general se cree que no es seguro de usar LiCoO_2 en una celda mayor que la celda 18650 debido a la preocupación por la seguridad asociada a LiCoO_2 . Otras celdas mayores que las celdas 18650 existen en la técnica, por ejemplo, celdas "26650" que tienen un diámetro externo de aproximadamente 26 mm y una longitud de 65 mm. Las celdas 26650 típicamente no contienen LiCoO_2 y tienen de comportamiento peores en términos de Wh/kg y Wh/L que las celdas 18650 que emplean LiCoO_2 .

Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar nuevos materiales de cátodo activos para baterías de iones de litio que minimizan o superan los problemas mencionados anteriormente. En particular, existe una necesidad de desarrollar nuevos materiales de cátodo activos que puedan permitir la fabricación de grandes baterías, por ejemplo, mayores que las baterías a base de LiCoO_2 convencionales (por ejemplo, celdas 18650) en volumen y/o Ah/celda.

Sumario de la invención

La presente invención, en general, se refiere a (1) un material de cátodo activo que incluye una mezcla de al menos una de un cobaltato de litio y un niquelato de litio; y al menos uno de una espinela de manganato y un compuesto de olivino, (2) una batería de iones de litio que tiene tal material de cátodo activo, (3) un procedimiento de formación tal como una batería de litio, (4) un paquete de baterías que comprende una o más celdas, incluyendo cada una de las celdas tal material de cátodo activo, y (5) un sistema que incluye tal paquete de baterías o batería de iones de litio y un dispositivo electrónico portátil.

En una realización, la presente invención se refiere a un material de cátodo activo que incluye una mezcla de materiales de electrodo. La mezcla incluye: al menos uno de un cobaltato de litio y un niquelato de litio; y al menos uno de espinela de manganato y un compuesto de olivino. La espinela de manganato está representada por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ donde:

$x1$ es igual o mayor de 0,01 e igual o menor de 0,3;

$y1$ es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,3;

$z1$ es igual o mayor de 3,9 e igual o menor de 4,1; y

A' es al menos un grupo del grupo constituido por magnesio, aluminio, cobalto, níquel y cromo.

El compuesto de olivino se representa por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde:

$x2$ es igual o mayor de 0,05 e igual o menor de 0,2, o $x2$ es igual o mayor de 0,0 e igual o menor de 0,1; y

M es al menos un miembro del grupo constituido por hierro, manganeso, cobalto y magnesio; y

A'' es al menos un miembro del grupo constituido por sodio, magnesio, calcio, potasio, níquel y niobio.

En otra realización, la presente invención se refiere a un material de cátodo activo que incluye una mezcla que incluye: un niquelato de litio seleccionado entre el grupo constituido por $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 , y $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; y una espinela de manganato representada por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$

donde x_7 e y_7 son cada uno de ellos independientemente igual o mayor de 0,0 e igual o menor de 1,0; y z_7 es igual o mayor de 3,9 e igual o menor de 4,2.

La presente invención también se refiere a una batería de iones de litio que tiene un cátodo que incluye un material de cátodo activo como se ha descrito anteriormente. El material de cátodo activo incluye una mezcla de materiales de electrodo. En una realización, la mezcla incluye: al menos uno de cobaltato de litio y un niquelato de litio; y al menos uno de una espinela de manganato y un compuesto de olivino. La espinela de manganato y compuesto de olivino son como se ha descrito anteriormente. En otra realización, la mezcla incluye una mezcla que incluye: un niquelato de litio seleccionado entre el grupo constituido por un cobaltato de litio, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 y $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; y una espinela de manganato como se ha descrito anteriormente. La batería tiene una capacidad mayor de aproximadamente 3,0 Ah/celda.

También se incluye en la presente invención es un paquete de baterías que incluye una o más celdas, preferiblemente una pluralidad de celdas. La(s) celda(s) del paquete de baterías incluye un material de cátodo activo como se ha descrito anteriormente. El material de cátodo activo incluye una mezcla de materiales de electrodo. En una realización, la mezcla incluye: al menos uno de un cobaltato de litio y un niquelato de litio; y al menos uno de una espinela de manganato y un compuesto de olivino. La espinela de manganato y compuesto de olivino son como se ha descrito anteriormente. En otra realización, la mezcla incluye una mezcla que incluye:

un niquelato de litio seleccionado entre el grupo constituido por un cobaltato de litio, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 , y $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; y una espinela de manganato como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente el paquete de baterías incluye una pluralidad de celdas y al menos una celda de las celdas tiene una capacidad mayor de aproximadamente 3,0 Ah/celda.

Un procedimiento de formación de una batería de iones de litio que tiene un cátodo que incluye un material de cátodo activo como se ha descrito anteriormente también se incluye en la presente invención. El procedimiento incluye la formación de un material de cátodo activo como se ha descrito anteriormente. El procedimiento además incluye las etapas de formación de un electrodo de cátodo con el material de cátodo activo; y formación de un electrodo de ánodo en contacto eléctrico con el electrodo del cátodo mediante un electrolito, formando por lo tanto una batería de iones de litio.

Un sistema que incluye a dispositivo electrónico portátil y un paquete de baterías como se ha descrito anteriormente también se incluye en la presente invención.

Las baterías de iones de litio de la invención, que emplean una mezcla novedosa de dos o más tipos diferentes de materiales de cátodo activos en el electrodo positivo, tienen características químicas más seguras que las baterías de iones de litio convencionales que solamente emplean LiCoO_2 como el material activo de los cátodos de baterías de iones de litio. En particular, un material de cátodo activo de la invención permite la fabricación de baterías grandes, por ejemplo, mayores que las celdas 18650, para uso en estos dispositivos móviles parcialmente debido a su seguridad y alta capacidad en términos de densidad de energía y densidad de potencia. La presente invención también permite la fabricación económica de celdas mayores comparado con lo que es la industria común de hoy (por ejemplo, las celdas 18650), en parte debido a menores costes del cátodo y en parte debido a menores costes electrónicos. Estas celdas de tipo de mayor capacidad permiten menor coste sin sacrificar la seguridad global. Estas celdas de tipo de mayor capacidad pueden a su vez minimizar el número de componentes electrónicos necesarios para el control de carga, que permite la reducción de costes de componentes electrónicos global para un paquete de baterías que utilizan celdas múltiples conectadas en serie o en paralelo.

La presente invención se puede usar en dispositivos electrónicos móviles tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles y herramientas eléctricas portátiles. La presente invención también se puede usar en baterías para vehículos eléctricos híbridos.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista en sección de una típica batería de iones de litio en forma cilíndrica de la usada hoy comercialmente y específicamente representativa de una batería de iones de litio de tipo 18650.

La Fig. 2 es una representación esquemática de un ejemplo de una forma oblonga para una batería de iones de litio de la invención.

La Fig. 3 es un circuito esquemático que muestra cómo las celdas en la invención están conectadas preferiblemente cuando se disponen conjuntamente en un paquete de baterías.

La Fig. 4 es una parte superior fotográfica, vista en sección de un paquete de baterías de la invención.

Las Fig. 5(a) - 5(d) son dibujos esquemáticos que comparan diferentes utilizaciones espaciales de factores de forma de baterías diferentes que incluyen la batería de esta invención (Fig 5(a)) y ejemplos de comparación típicos de baterías comerciales usadas hoy que incluyen dos celdas 18650 en paralelo (Fig 5 (b)), una celda prismática que contiene una

estructura de electrodo de rollo de gelatina enrollada (Fig 5(c)) y una celda prismática que contiene una estructura de electrodo apilada (Fig 5(d)).

La Fig. 6 es un gráfico que muestra curvas de carga típicas de una batería de la invención y una batería control a temperatura ambiente.

La Fig. 7 es un gráfico que muestra la retención de capacidad relativa durante el ciclo carga - descarga a temperatura ambiente de una batería de la invención y dos baterías control: condiciones de ciclado: tensión constante de carga constante (CCCV) cargando usando carga constante 0,7C seguido de carga a tensión constante a 4,2 V y después 1C descarga hasta 2,75 V.

La Fig. 8 es un gráfico que muestra retención de capacidad relativa durante el ciclo carga - descarga a 60°C de una batería de la invención y una batería control en las condiciones descritas en la Fig. 7.

La Fig. 9 es un gráfico que muestra la descarga a distintos regímenes de corriente para una desviación media y estándar de ocho baterías de la invención y dos baterías 18650 comerciales control donde las baterías se cargan en las condiciones de carga descritas en la Fig. 7 y se descargan a 2,75 V a las figuras indicadas en la figura.

Descripción detallada de la invención

El objeto anterior y otros objetos, características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción más particular de las realizaciones preferidas de la invención, como se ilustra en los dibujos adjuntos en los que los caracteres de referencia similares se refieren a las mismas partes a lo largo de las vistas diferentes. Los dibujos no están necesariamente a escala, estando el énfasis en su lugar colocado en la ilustración de los principios de la invención.

En una realización, la presente invención se refiere a una mezcla de material de cátodo activo que se puede emplear en un electrodo de una batería de iones de litio que permite que el litio se intercale de manera reversible y se extraiga. El material de cátodo activo comprende una mezcla que incluye: uno de un cobaltato de litio y un niquelato de litio; y al menos uno de una espinela de manganato y un compuesto de olivino.

Un niquelato de litio que se puede usar en la invención incluye al menos un modificador de o bien el átomo de Li o átomo de Ni, o ambos. Como se usa en el presente documento, un "modificador" significa un átomo sustituyente que ocupa un sitio del átomo de Li o átomo de Ni, o ambos, en una estructura cristalina de LiNiO_2 . En una realización, el niquelato de litio incluye solamente un modificador del átomo de Li ("modificador de Li"). En otra realización, el niquelato de litio incluye solamente un modificador del átomo de Ni ("modificador de Ni"). En todavía otra realización, el niquelato de litio incluye tanto los modificadores de Li como Ni. Los ejemplos del modificador de Li incluyen bario (Ba), magnesio (Mg), calcio (Ca) y estroncio (Sr). Los ejemplos del modificador de Ni incluyen los modificadores para Li y además aluminio (Al), manganeso (Mn) y boro (B). Otros ejemplos del modificador de Ni incluyen cobalto (Co) y titanio (Ti). Preferiblemente, el niquelato de litio está revestido con LiCoO_2 . El revestimiento puede ser un revestimiento gradiente o un revestimiento lleno de puntos.

Un tipo particular de un niquelato de litio que se puede usar en la invención está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{1-z3}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ donde $0,05 < x3 < 1,2$ y $0 < z3 < 0,5$, y M' es uno o más elementos seleccionado entre un grupo constituido por Co, Mn, Al, B, Ti, Mg, Ca y Sr. Preferiblemente, M' es uno o más elementos seleccionado entre un grupo constituido por Mn, Al, B, Ti, Mg, Ca y Sr.

Otro tipo particular de un niquelato de litio que se puede usar en la invención está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ donde $x4$ es igual o mayor de aproximadamente 0,1 e igual o menor de aproximadamente 1,3; $x5$ es igual o mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2; $y4$ es igual o mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2; $z4$ es igual o mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2; a es mayor de aproximadamente 1,5 y menos de aproximadamente 2,1; A^* es al menos un miembro del grupo constituido por bario (Ba), magnesio (Mg) y calcio (Ca); y Q es al menos un miembro del grupo constituido por aluminio (Al), manganeso (Mn) y boro (B). Preferiblemente, $y4$ es mayor de cero. En una realización preferida, $x5$ es igual a cero, y $z4$ es mayor de 0,0 e igual a o menor de aproximadamente 0,2. En otra realización, $z4$ es igual a cero, y $x5$ es mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. En todavía otra realización, $x5$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. En todavía otra realización, $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. Diversos ejemplos de niquelatos de litio donde $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2 se puede encontrar en las Patentes de Estados Unidos números 6.855.461 y 6.921.609.

Un ejemplo específico del niquelato de litio es $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$. Un ejemplo específico preferido es $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido de LiCoO_2 . El cátodo revestido de puntos tiene LiCoO_2 no revestido completamente en la parte superior de una partícula central de niquelato, de manera que la mayor reactividad de niquelato está desactivada y por lo tanto más segura. La composición de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 puede desviarse naturalmente y ligeramente en la composición desde la relación 0,8:0,15:0,05 entre Ni:Co:Al. La desviación puede ser aproximadamente 10-15% para el Ni, 5 - 10% para Co y 2 - 4% para Al.

ES 2 339 041 T3

Otro ejemplo específico del níquelato de litio es $\text{Li}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$. Un ejemplo específico preferido es $\text{Li}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 . El cátodo revestido con puntos tiene LiCoO_2 no completamente revestido en la parte superior de una partícula central de níquelato, de manera que la mayor reactividad de níquelato está desactivada y por lo tanto más segura. La composición de $\text{Li}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 puede desviarse naturalmente y ligeramente en la composición desde la relación 0,03:0,9:0,1 entre Mg:Ni:Co. La desviación puede ser aproximadamente 2 - 4% para Mg, 10 - 15% para Ni y 5 - 10% para Co.

Otro níquelato preferido que se puede usar en la presente invención es $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, que también se llama "níquelato de tipo 333". Este níquelato de tipo 333 puede estar revestido opcionalmente con LiCoO_2 como se ha descrito anteriormente.

Los ejemplos adecuados de cobaltatos de litio que se pueden usar en la invención incluyen LiCoO_2 que está modificado por al menos uno de los modificadores de átomos de Li y Co. Los ejemplos de los modificadores de Li son como se ha descrito anteriormente para Li para LiNiO_2 . Los ejemplos de los modificadores de Co incluyen los modificadores para Li y aluminio (Al), manganeso (Mn) y boro (B). Otros ejemplos incluyen níquel (Ni) y titanio (Ti). Particularmente, los cobaltatos de litio representados por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x6}\text{M}'_{(1-y6)}\text{Co}_{(1-z6)}\text{M}''_{z6}\text{O}_2$, donde $x6$ es mayor de 0,05 y menor de 1,2; $y6$ es igual o mayor de 0 y menor de 0,1, $z6$ es igual o mayor de 0 y menor de 0,5; M' es al menos un miembro de magnesio (Mg) y sodio (Na) y M'' es al menos un miembro del grupo constituido por manganeso (Mn), aluminio (Al), boro (B), titanio (Ti), magnesio (Mg), calcio (Ca) y estroncio (Sr), se pueden usar en la invención.

Otro ejemplo de cobaltatos de litio que se pueden usar en la invención incluye LiCoO_2 .

Se prefiere particularmente que los compuestos tengan una morfología de tipo esférico ya que esto mejora las características de embalaje y producción.

Preferiblemente, una estructura cristalina de cada uno del cobaltato de litio y níquelato de litio es independientemente un grupo espacial de tipo R-3m (romboédrico, incluyendo romboédrico distorsionado). Alternativamente, una estructura cristalina de níquelato de litio puede estar en un grupo espacial monoclinico (por ejemplo, P2/m o C2/m). En un grupo espacial de tipo R-3m, el ion litio ocupa el sitio "3a" ($x = 0, y = 0$ y $z = 0$) y el ion de metal de transición (es decir, Ni en un níquelato de litio y Co en un cobaltato de litio) ocupa el sitio "3b" ($x = 0, y = 0, z = 0,5$). El oxígeno se localiza en el sitio "6a" ($x = 0, y = 0, z = z0$, donde $z0$ varía dependiendo de la naturaleza de los iones metálicos, incluyendo su (sus) modificador (es)).

Los compuestos de olivino que se pueden usar en la invención están en general representados por una fórmula general $\text{Li}_{1-x2}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$, donde $x2$ es igual o mayor de 0,05, o $x2$ es igual o mayor de 0,0 e igual a o mayor de 0,1; M es uno o más elementos seleccionado entre un grupo constituido por Fe, Mn, Co, o Mg; y A'' se selecciona entre un grupo constituido por Na, Mg, Ca, K, Ni, Nb. Preferiblemente, M es Fe o Mn. Más preferiblemente, LiFePO_4 o LiMnPO_4 , o ambos se usan en la invención. En una realización preferida, los compuestos de olivino están revestidos con un material que tiene alta conductividad eléctrica, tal como carbono. En una realización más preferida, LiFePO_4 revestido con carbono o LiMnPO_4 revestido con carbono se usa en la invención. Diversos ejemplos de compuestos de olivino donde M es Fe o Mn se pueden encontrar en la Patente de estados Unidos N° 5.910.382).

Los compuestos de olivino tienen típicamente un cambio pequeño en la estructura cristalina tras la carga/descarga, que hace los compuestos de olivino superiores en términos de característica de ciclo. También, la seguridad es alta incluso cuando una batería se expone a un ambiente de alta temperatura. Otra ventaja de los compuestos de olivino (por ejemplo, LiFePO_4 y LiMnPO_4) es su coste relativamente bajo.

Los compuestos de espinela de manganato tienen una base de manganeso, tal como LiMn_2O_4 . Aunque los compuestos de espinela de manganato típicamente tienen menor capacidad específica (por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 120 a 130 mAh/g), tienen alto suministro de energía cuando se formula en electrodos y son típicamente seguros en términos de reactividad química a temperaturas mayores. Otra ventaja de los compuestos de espinela de manganato es su coste relativamente bajo.

Un tipo de compuestos de espinela de manganato que se pueden usar en la invención está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$, donde A' es uno o más de Mg, Al, Co, Ni y Cr, $x1$ es igual o mayor de 0,01 e igual o menor de 0,3; $y1$ es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,3; $z1$ es igual o mayor de 3,9 e igual o menor de 4,1. Preferiblemente, A' incluye un ion M^{3+} , tal como Al^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} y Cr^{3+} , más preferiblemente Al^{3+} . Un ejemplo específico incluye $\text{LiMn}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$. Los compuestos de espinela de manganato de $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ pueden tener capacidad de ciclación y energía potenciada comparado con los de LiMn_2O_4 . Los ejemplos de este tipo de espinela de manganato incluyen $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, y sus variaciones con modificadores de Al y Mg. Diversos ejemplos de compuestos de espinela de manganato del tipo $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos números. 4.366.215, 5.196.270, 5.316.877.

Los materiales de cátodo activos de la invención se pueden preparar mezclando dos o más componentes de cátodo activos descritos anteriormente (es decir, un cobaltato de litio, un níquelato de litio, una espinela de manganato y un compuesto de olivino), preferiblemente en una forma en polvo. En general, los compuestos de olivino, tales como

ES 2 339 041 T3

compuestos de LiFePO_4 , de espinela de manganato, tales como $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$, y niquelatos de litio, tales como $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, tienen alta seguridad. En general, los cobaltatos de litio, tales como LiCoO_2 y niquelatos de litio, tales como los compuestos de tipo $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ y $\text{Li}_{x4}\text{Ni}_{1-y4-z4}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ tienen una alta densidad de energía. Las propiedades generales de algunos componentes de cátodo para los materiales de cátodo de la invención se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

Atributos típicos de materiales de cátodo activo de la invención

Material de cátodo	Densidad (g/cc)	Capacidad C/20 (mAh/g)	Capacidad 1C (mAh/g)	Eficiencia del ciclo 1º
cobaltato de litio	5,05	150	145	96
niquelato de litio	4,80	210	180	92
olivino (M = Fe)	3,30	155	140	95
espinela de manganato	4,20	120	115	94

Las características de los materiales de cátodo de la invención se refieren a la capacidad, capacidad de ciclación, y seguridad. Por ejemplo, los materiales de cátodo de la invención pueden mostrar diferentes capacidades dependiendo de la velocidad carga/descarga y otras condiciones externas, tal como elección de electrolito y formulación de electrodo. “Capacidad” se define en el presente documento como el número de iones de Li que se pueden eliminar de manera reversible de las estructuras cristalinas de materiales a base de litio, tales como los de la invención. “De manera reversible”, como se define en el presente documento, significa que la estructura sustancialmente mantiene su integridad y que Li se puede volver a intercalar para restablecer la estructura cristalina inicial. En teoría, esta es la definición de capacidad a una velocidad infinitamente pequeña. “Seguridad”, como se define en el presente documento, significa estabilidad estructural o integridad estructural; si un material se descompone durante la ciclación o se descompone fácilmente o provoca la formación de gas a temperaturas elevadas, el material se considera inseguro, particularmente si la descomposición o formación de gas conduce al inicio del comportamiento descontrolado térmico dentro de la celda o produce alta presión térmica. El comportamiento de polarización añade todavía otra dimensión a la capacidad y efectos de comportamiento de polarización al funcionamiento de una batería de iones de litio se determinan mediante la interacción entre la celda de iones de litio y la electrónica de control del paquete de baterías o dispositivo de aplicación usando la celda de iones de litio.

Formulación de un electrodo adecuado para alta energía y potencia, y suficiente seguridad, se puede lograr mediante una relación específica de componentes (es decir, un cobaltato de litio, un niquelato de litio, una espinela de manganato y un compuesto de olivino) de los materiales de cátodo activos de la invención.

En una realización, un material de cátodo activo de la invención incluye un niquelato de litio que incluye al menos un modificador de o bien el átomo de Li o átomo de Ni, o ambos. Preferiblemente, el niquelato de litio está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ descrita anteriormente. Alternativamente, el niquelato de litio está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x4}\text{A}^{*}_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ descrita anteriormente. En un ejemplo específico, el niquelato de litio está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x4}\text{A}^{*}_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ donde $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. Los ejemplos específicos del niquelato de litio son como se ha descrito anteriormente.

En una segunda realización, un material de cátodo activo de la invención incluye un cobaltato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x6}\text{Co}_{(1-z6)}\text{M}''_{z6}\text{O}_2$ descrita anteriormente. Los ejemplos específicos del cobaltato de litio son como se ha descrito anteriormente.

En una tercera realización, un material de cátodo activo de la invención incluye un compuesto de olivino representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ descrita anteriormente. Los ejemplos específicos del compuesto

de olivino son como se ha descrito anteriormente. En una realización preferida, M es hierro o magnesio. En una realización preferida, el compuesto de olivino está revestido con carbono.

En una cuarta realización, un material de cátodo activo de la invención incluye un cobaltato de litio, tal como LiCoO_2 , y una espinela de manganato. El cobaltato de litio y espinela de manganato, incluyendo sus ejemplos específicos, son como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, el cobaltato de litio, y espinela de manganato están en una relación de cobaltato de litio: espinela de manganato entre aproximadamente 0,8:0,2 a aproximadamente 0,4:0,6. En un ejemplo de la cuarta realización, la espinela de manganato está representada por $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$. En otro ejemplo de la cuarta realización, la espinela de manganato está representada por $\text{Li}_{1+x7}\text{Mn}_{2-x7}\text{O}_4$, preferiblemente LiMn_2O_4 .

En una quinta realización, un material de cátodo activo de la invención incluye un niquelato de litio y una espinela de manganato representado por $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ descrito anteriormente. El niquelato de litio y espinela de manganato, incluyendo sus ejemplos específicos, son como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, el niquelato de litio y espinela de manganato están en una relación de niquelato de litio: espinela de manganato entre aproximadamente 0,9:0,1 y aproximadamente 0,3:0,7. En un ejemplo de la quinta realización, el niquelato de litio es $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ o $\text{Li}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$. Preferiblemente, el niquelato de litio es $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, o $\text{Li}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 . Cuando se usa $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ o $\text{Li}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 , el niquelato de litio y espinela de manganato están preferiblemente en una relación de niquelato de litio a espinela de manganato entre aproximadamente 0,9:0,1 a aproximadamente 0,3:0,7. Cuando se usa $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, el niquelato de litio y espinela de manganato están preferiblemente en una relación de niquelato de litio: espinela de manganato entre aproximadamente 0,7:0,3 y aproximadamente 0,3:0,7.

En una sexta realización, un material de cátodo activo de la invención incluye al menos un niquelato de litio seleccionado entre el grupo constituido por $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 y una espinela de manganato representado por $\text{Li}_{1+x7}\text{Mn}_{2-x7}\text{O}_4$, preferiblemente LiMn_2O_4 . Preferiblemente, el niquelato de litio y espinela de manganato están en una relación de niquelato de litio: espinela de manganato entre aproximadamente 0,9:0,1 y aproximadamente 0,3:0,7. Cuando se usa $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, el niquelato de litio y espinela de manganato están en una relación de niquelato de litio: espinela de manganato entre aproximadamente 0,9:0,1 y aproximadamente 0,5:0,5.

En una séptima realización, el material de cátodo activo de la invención incluye un cobaltato de litio, tal como LiCoO_2 , una espinela de manganato y un niquelato de litio. El cobaltato de litio, espinela de manganato y niquelato de litio, incluyendo sus ejemplos específicos, son como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, el cobaltato de litio, espinela de manganato y niquelato de litio están en una relación de cobaltato de litio: espinela de manganato: niquelato de litio entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,7 (por ejemplo, entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,3, o entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,7): entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,9 (por ejemplo, entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 0,9, o entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8). En un ejemplo, el niquelato de litio se representa por $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$. En un segundo ejemplo, el niquelato de litio se representa por $\text{Li}_{ix3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$, más preferiblemente $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que es gradiente o revestido de puntos con LiCoO_2 . En un tercer ejemplo, el niquelato de litio es $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$. En un cuarto ejemplo, el niquelato de litio incluye al menos un modificador de tanto los átomos de Li como Ni, tales como $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ donde $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2, y la espinela de manganato se representa por $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$. Preferiblemente, cuando se usan $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ y $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$, el cobaltato de litio, espinela de manganato y niquelato de litio están en una relación de cobaltato de litio: espinela de manganato: niquelato de litio entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,30: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,30: entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 0,9. En un quinto ejemplo, el niquelato de litio es $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ u opcionalmente $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 , y la espinela de manganato se representa por $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$. En este quinto ejemplo, cuando se usa $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{U}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ y cobaltato de litio están en una relación de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$: cobaltato de litio entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8; entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,7: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8.

En una octava realización, un material de cátodo activo de la invención incluye dos o más niquelatos de litio y una espinela de manganato. Los niquelatos de litio y espinela de manganato, incluyendo sus ejemplos específicos, son como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, niquelatos de litio y espinela de manganato están en una relación de niquelatos de litio: espinela de manganato entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,9. Preferiblemente, la espinela de manganato se representa por $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$. En un ejemplo, los niquelatos de litio incluyen un niquelato de litio representado por $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$. En otro ejemplo, los niquelatos de litio incluyen a niquelato de litio representado por $\text{Li}_{ix3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$. Alternativamente, los niquelatos de litio incluyen un niquelato de litio incluyendo un modificador de tanto los átomos de Li como de Ni, tales como $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ donde $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. En un ejemplo específico, los niquelatos de litio incluyen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ y un niquelato de litio representado por $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$. En otro ejemplo específico, los niquelatos de litio incluyen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; y un niquelato de litio que incluye al menos un modificador de tanto los átomos

de Li como Ni, tal como $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ donde $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. En todavía otro ejemplo específico, los niquelatos de litio incluyen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ y un niquelato de litio representado por $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$, y la espinela de manganato se representa por $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$. En este ejemplo específico, los niquelatos de litio y espinela de manganato están en una relación de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$: $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,7: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,9.

En una novena realización, un material de cátodo activo de la invención incluye un cobaltato de litio, tal como LiCoO_2 , and un compuesto de olivino representado por $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ descrito anteriormente, preferiblemente revestido con carbono. El cobaltato de litio and compuesto de olivino, incluyendo sus ejemplos específicos, son como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, el cobaltato de litio and compuesto de olivino están en una relación de cobaltato de litio: compuesto de olivino entre aproximadamente 0,9: 0,1 y aproximadamente 0,3:0,7. En un ejemplo, el compuesto de olivino se representa por $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde M es hierro o manganeso, tal como LiFePO_4 y LiMnPO_4 . En este ejemplo, preferiblemente, el compuesto de cobaltato de litio y de olivino está en una relación de compuesto de cobaltato de litio y de olivino entre aproximadamente 0,8:0,2 y aproximadamente 0,4:0,6.

En una décima realización, un material de cátodo activo de la invención incluye un niquelato de litio, and un compuesto de olivino representado por $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ descrito anteriormente, preferiblemente revestido con carbono. El niquelato de litio y compuesto de olivino, incluyendo sus ejemplos específicos, son como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, el niquelato de litio y compuesto de olivino están en una relación de niquelato de litio: compuesto de olivino entre aproximadamente 0,9:0,1 a aproximadamente 0,3:0,7. En un ejemplo, el compuesto de olivino se representa por $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde M es hierro o manganeso, tal como LiFePO_4 y LiMnPO_4 . En un segundo ejemplo, los niquelatos de litio incluyen a niquelato de litio representado por $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$. En un tercer ejemplo, los niquelatos de litio incluyen a niquelato de litio representado por $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$. Alternativamente, los niquelatos de litio incluye a niquelato de litio incluyendo al menos un modificador de tanto los átomos de Li como Ni, tal como $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ donde $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. En un ejemplo específico, el niquelato de litio es $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ y el compuesto de olivino se representa por $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde M es hierro o manganeso. Preferiblemente, en el segundo ejemplo, el niquelato de litio y compuesto de olivino están en una relación de niquelato de litio: compuesto de olivino entre aproximadamente 0,9:0,1 y aproximadamente 0,5:0,5. En un segundo ejemplo específico, el niquelato de litio se representa por $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$, preferiblemente $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ donde $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2, y el compuesto de olivino se representa por $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde M es hierro o manganeso. En un tercer ejemplo específico, el niquelato de litio es $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, preferiblemente $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 , y el compuesto de olivino se representa por $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde M es hierro o manganeso. Preferiblemente, en el tercer ejemplo específico, el niquelato de litio y compuesto de olivino están en una relación de niquelato de litio: compuesto de olivino entre aproximadamente 0,9:0,1 y aproximadamente 0,3:0,7.

En una undécima realización, un material de cátodo activo de la invención incluye dos o más niquelatos de litio, y un compuesto de olivino, preferiblemente un compuesto de olivino representado por $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde M es hierro o manganeso. Los niquelatos de litio y compuesto de olivino, incluyendo sus ejemplos específicos, son como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, el compuesto de olivino está revestido con carbono. En esta realización, los niquelatos de litio y compuesto de olivino están en una relación de niquelatos de litio: compuesto de olivino entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,9: entre aproximadamente 0,05 y 0,9. En un ejemplo, los niquelatos de litio incluyen un niquelato de litio representado por $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$. En otro ejemplo, los niquelatos de litio incluyen un niquelato de litio representado por $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$. Alternativamente, el niquelato de litios incluye un niquelato de litio incluyendo al menos un modificador de tanto los átomos de Li como Ni, tal como $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ donde $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. En un ejemplo específico, el niquelato de litio está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ donde $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. En un ejemplo específico, el compuesto de olivino se representa por $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde M es hierro o manganeso, tal como LiFePO_4 y LiMnPO_4 , y los niquelatos de litio incluyen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ y un niquelato de litio incluyendo al menos un modificador de tanto los átomos de Li como Ni, tal como $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ donde $x5$, $y4$ y $z4$ son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. En este ejemplo, los niquelatos de litio y compuesto de olivino are preferiblemente en una relación de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: niquelato de litio: compuesto de olivino entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,7: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,9.

En una duodécima realización, un material de cátodo activo de la invención incluye un niquelato de litio, un cobaltato de litio, tal como LiCoO_2 , y un compuesto de olivino representado por $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ descrito anteriormente. El niquelato de litio, cobaltato de litio y compuesto de olivino, incluyendo sus ejemplos específicos, son como se ha descrito anteriormente. En esta realización, el niquelato de litio, cobaltato de litio y compuesto de olivino están preferiblemente en una relación de cobaltato de litio: compuesto de olivino: niquelato de litio entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,7: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,9. En un ejemplo, los niquelatos de litio incluyen un niquelato de litio representado por $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}$

Co_{y4}Q_{z4}O_a. En otro ejemplo, los niquelatos de litio incluye a niquelato de litio representado por Li_{x3}NiM'_{z3}O₂. Alternativamente, los niquelatos de litio incluye a niquelato de litio incluyendo al menos un modificador de tanto los átomos de Li como Ni, tal como Li_{x4}A*_{x5}Ni_(1-y4-z4)Co_{y4}Q_{z4}O_a donde x5, y4 y z4 son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. En un ejemplo específico, el niquelato de litio se representa por

5 Li_{x4}A*_{x5}Ni_(1-y4-z4)Co_{y4}Q_{z4}O_a, preferiblemente Li_{x4}A*_{x5}Ni_(1-y4-z4)Co_{y4}Q_{z4}O_a donde x5, y4 y z4 son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2, y el compuesto de olivino se representa por Li_(1-x2)A''_{x2}MPO₄ donde M es hierro o manganeso. En este ejemplo específico, el niquelato de litio, cobaltato de litio y compuesto de olivino están preferiblemente en una relación de cobaltato de litio: compuesto de olivino: niquelato de litio entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,30: entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente

10 0,30: entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 0,9. En un segundo ejemplo específico, el niquelato de litio es Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂, y el compuesto de olivino se representa por Li_(1-x2)A''_{x2}MPO₄ donde hierro o manganeso. En el segundo ejemplo específico, preferiblemente el niquelato de litio, cobaltato de litio y compuesto de olivino están en una relación de niquelato de litio: olivino: cobaltato de litio entre aproximadamente 0,05 - 0,8: aproximadamente 0,3 - 0,7: aproximadamente 0,05 - 0,8. En un tercer ejemplo específico, el niquelato de litio es LiNi_{0,8}Co_{0,1}5Al_{0,05}O₂, preferiblemente LiNi_{0,8}Co_{0,1}5Al_{0,05}O₂ revestido con LiCoO₂ y el compuesto de olivino se representa por Li_(1-x2)A''_{x2}MPO₄ donde M es hierro o manganeso.

En una decimotercera realización, un material de cátodo activo de la invención incluye una espinela de manganato, un compuesto de olivino, preferiblemente un compuesto de olivino representado por Li_(1-x2)A''_{x2}MPO₄ donde M es

20 hierro o manganeso, y un niquelato de litio. La espinela de manganato, compuesto de olivino y niquelato de litio, incluyendo sus ejemplos específicos, son como se ha descrito anteriormente. En esta realización, espinela de manganato, compuesto de olivino y niquelato de litio están preferiblemente en una relación de espinela de manganato: olivino: niquelato de litio entre aproximadamente 0,05 - 0,9: aproximadamente 0,05 - 0,9: aproximadamente 0,05 - 0,9. En un ejemplo, la espinela de manganato se representa por Li_(1+x1)(Mn_{1-y1}A'_{y1})_{2-x1}O_{z1}. En otro ejemplo, la espinela de manganato se representa por Li_(1+x7)Mn_{2-x7}O₄, preferiblemente LiMn₂O₄. En un ejemplo específico, la espinela de manganato se representa por Li_(1+x1)(Mn_{1-y1}A'_{y1})_{2-x1}O_{z1} y el niquelato de litio incluye al menos un modificados de tanto los átomos de Li como Ni, tal como un niquelato de litio representado por Li_{x4}A*_{x5}Ni_(1-y4-z4)Co_{y4}Q_{z4}O_a donde x5, y4 y z4 son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. En un segundo ejemplo específico, la espinela de manganato se representa por Li_(1+x1)(Mn_{1-y1}A'_{y1})_{2-x1}O_{z1} y el niquelato de litio se representa por Li_{x3}Ni_(1-z3)M'_{z3}O₂, preferiblemente LiNi_{0,8}Co_{0,1}5Al_{0,05}O₂, más preferiblemente LiNi_{0,8}Co_{0,1}5Al_{0,05}O₂ revestido con LiCoO₂. En un tercer ejemplo específico, la espinela de manganato se representa por Li_(1+x1)(Mn_{1-y1}A'_{y1})_{2-x1}O_{z1} y el niquelato de litio es Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂. En un cuarto ejemplo específico, el manganato se representa por Li_(1+x7)Mn_{2-x7}O₄, preferiblemente Li_(1+x)Mn_{2-x}O₄ y sus variaciones modificadas con Al y Mg, y el niquelato de litio se selecciona entre el grupo constituido por Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂, y LiNi_{0,8}Co_{0,1}5Al_{0,05}O₂ revestido con

35 LiCoO₂.

En una decimocuarta realización, un material de cátodo activo de la invención incluye dos o más niquelatos de litio como se ha descrito anteriormente. En un ejemplo, el material de cátodo activo incluye Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂. En un ejemplo específico, el material de cátodo activo incluye Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ y un niquelato de litio incluyendo al menos un modificador de tanto los átomos de Li como Ni, tal como un niquelato de litio representado por Li_{x4}A*_{x5}Ni_(1-y4-z4)Co_{y4}Q_{z4}O_a donde x5, y4 y z4 son cada uno de ellos independientemente mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. Preferiblemente, en este ejemplo, los niquelatos de litio están en una relación de Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂: Li_{x4}A*_{x5}Ni_(1-y4-z4)Co_{y4}Q_{z4}O_a entre aproximadamente 0,7:0,3 y aproximadamente 0,3:0,7. En otro ejemplo específico, el material de cátodo activo incluye Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ y LiNi_{0,8}Co_{0,1}5Al_{0,05}O₂, más preferiblemente LiNi_{0,8}Co_{0,1}5Al_{0,05}O₂ revestido con LiCoO₂. Preferiblemente, en este ejemplo, los niquelatos de litio están en una relación de Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂: LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ entre aproximadamente 0,8:0,2 y aproximadamente 0,2:0,8.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una batería de iones de litio que emplea los materiales de cátodo

50 activos de la invención descrita anteriormente. Preferiblemente, la batería tiene una capacidad mayor de aproximadamente 2.2 Ah/celda. Más preferiblemente, la batería tiene una capacidad mayor de aproximadamente 3.0 Ah/celda, tal como igual a o mayor de aproximadamente 3,3 Ah/celda; igual a o mayor de aproximadamente 3.5 Ah/celda; igual a o mayor de aproximadamente 3,8 Ah/celda; igual a o mayor de aproximadamente 4.0 Ah/celda; igual a o mayor de aproximadamente 4,2 Ah/celda; entre aproximadamente 3,0 Ah/celda y aproximadamente 6 Ah/celda; entre aproximadamente 3,3 Ah/celda y aproximadamente 6 Ah/celda; entre aproximadamente 3,3 Ah/celda y aproximadamente 5 Ah/celda; entre aproximadamente 3,5 Ah/celda y aproximadamente 5 Ah/celda; entre aproximadamente 3,8 Ah/celda y aproximadamente 5 Ah/celda; y entre aproximadamente 4,0 Ah/celda y aproximadamente 5 Ah/celda.

En una realización, las baterías de la invención incluyen un material de cátodo activo incluyendo una mezcla que incluye: al menos uno de un cobaltato de litio y un niquelato de litio; y al menos uno de una espinela de manganato representada por una fórmula empírica de Li_(1+x1)(Mn_{1-y1}A'_{y1})_{2-x1}O_{z1} descrito anteriormente y un compuesto de olivino representado por una fórmula empírica de Li_(1-x2)A''_{x2}MPO₄ descrito anteriormente. En otra realización, las baterías de la invención incluyen un material de cátodo activo incluyendo una mezcla que incluye: al menos

65 uno de un cobaltato de litio y un niquelato de litio seleccionado entre el grupo constituido por LiNi_{0,8}Co_{0,1}5Al_{0,05}O₂ revestido con LiCoO₂, y Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂; y una espinela de manganato que tiene una fórmula empírica de Li_(1+x7)Mn_{2-y7}O_{z7} descrito anteriormente. En todavía otra realización, las baterías de la invención incluyen un material de cátodo activo incluyendo una mezcla que incluye: a niquelato de litio seleccionado entre el grupo cons-

tituido por $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con LiCoO_2 y $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; y una espinela de manganato que tiene una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{z7}$ descrito anteriormente. Las baterías cada una de ellas tiene independientemente una capacidad como se ha descrito anteriormente, preferiblemente mayor de aproximadamente 3,0 Ah/celda.

5

En una realización preferida, la construcción de las celdas para las baterías de la invención utiliza un formato mayor de Ah/celda que el que se usa actualmente en la industria tal como en el caso de las celdas 18650.

La Fig. 1 muestra una batería de iones de litio de forma cilíndrica (10), que incluye un electrodo positivo (1),
 10 revestido sobre una lámina de aluminio, un electrodo negativo (2), revestido sobre una lámina de cobre, un separador posicionado entre los electrodos positivo y negativo (3), un recipiente que contiene los componentes enrollados (4), un aislante eléctrico (5a) (del recipiente) en la parte superior que está engarzado en el recipiente (5b) (la parte superior puede contener un dispositivo de interruptor de corriente CID, y una salida de ventilación (5c)), conducción de níquel que conecta eléctricamente el ánodo con la parte superior, y una conducción de aluminio que conecta eléctricamente
 15 el cátodo con el recipiente (6). Un conmutador PTC (7) se puede localizar en el interior o exterior del recipiente. También se localizan aislantes en la parte superior (8) y la parte inferior (9) del recipiente que impide que las láminas se toquen entre sí y aísla los extremos de las láminas del recipiente.

El material activo negativo (ánodo) puede incluir cualquier material que permita que el litio se inserte en o se elimine del material. Los ejemplos de tales materiales incluyen materiales carbonáceos, por ejemplo, carbono no orgánico, carbono artificial, grafito natural, carbonos pirolíticos, carbonos de coque tal como carbón de coque de brea, carbón de coque de aguja, carbón de coque de petróleo, grafito, carbonos vítreos, o un compuesto polimérico orgánico tratado con calor obtenido mediante carbonización de resinas fenólicas, resinas de furano, o similares, fibras de carbono, y carbono activado. Además, litio metálico, aleaciones de litio, y un a aleación o compuesto de los mismos
 25 se pueden usar como los materiales activos negativos. En particular, el elemento metálico o elemento semiconductor que permite formar una aleación o compuesto con litio puede ser un elemento metálico del grupo IV o elemento semiconductor, tal como pero sin limitación a, silicio o estaño. En particular estaño amorfo, que se añade de forma auxiliar con un metal de transición, tal como cobalto o hierro/níquel, es un metal que promete mucho como material de ánodo en estos tipos de baterías. Los óxidos que permiten que el litio se inserte en o se elimine del óxido a un potencial relativamente bajo, tal, como óxido de hierro, óxido de rutenio, óxido de molibdeno, óxido de tungsteno, óxido de titanio, y óxido de estaño, y nitruros pueden ser de manera similar utilizables como los materiales activos
 30 negativos.

El electrodo positivo de las baterías o celdas de la invención incluyen el material de cátodo activos de la invención descrito anteriormente. En particular, las baterías de la invención emplean los materiales de cátodo activos incluyendo dos o más ventajas de alta capacidad específica de los niquelatos de litio (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ o $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) o cobaltatos de litio (por ejemplo, LiCoO_2); relativamente alta seguridad de los compuestos de olivino (por ejemplo, LiFePO_4) o espinelas de manganato (por ejemplo, LiMn_2O_4). Cuando se usan los materiales de cátodo activos de la invención en una estructura de electrodo positivo para uso en las baterías de litio de la invención,
 40 las baterías resultantes son suficientemente seguras y tienen una alta capacidad en términos de Wh/kg y/o Wh/L. Las celdas de la invención típicamente tienen un factor de forma que es mayor, tanto en términos de volumen absoluto como de Ah/celda, comparado con las celdas actualmente disponibles 18650 (es decir, factor de forma 183665). El incremento de tamaño y capacidad de celda y se hace posible al menos parcialmente mediante la seguridad relativamente alta del cátodo mixto. Las celdas de la invención para baterías de litio pueden tener propiedades más seguras
 45 que las celdas correspondientes que utilizan solamente LiCoO_2 como el material de cátodo, aunque las celdas tienen capacidades similares o mayores.

Ya que cada uno de los componentes de cátodo en la mezcla tiene una química única es particularmente importante tener un electrolito que tenga aditividades adecuadas para la formación de SEI de cada compuesto químico. Por
 50 ejemplo, un electrolito adecuado para las baterías de cátodos que contienen espinela de manganato y cobaltato de litio y ánodos que contienen grafito pueden contener aditivos de LiBOB, PS, y VC, que son adecuados para estos tipos de compuestos.

Los ejemplos los electrolitos no acuosos incluyen una solución electrolítica no acuosa preparada mediante la disolución de una sal electrolito en un disolvente no acuoso, un electrolito sólido (electrolito inorgánico o electrolito polimérico que contiene una sal electrolito), y un electrolito sólido o de tipo gel preparado mezclando o disolviendo
 55 un electrolito en un compuesto polimérico o similares.

La solución electrolítica no acuosa se prepara disolviendo una sal en un disolvente orgánico. El disolvente orgánico
 60 puede incluir cualquier tipo adecuado que se usa en general para baterías de este tipo. Los ejemplos de tales disolventes orgánicos incluyen carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, 1,2-dimetoxetano, 1,2-dietoxietano, g-butirolactona, tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, dieil éter, sulfolano, metilsulfolano, acetonitrilo, propionitrilo, anisol, acetato, butirato, propionato y similares. Se prefiere usar carbonatos cíclicos tales como carbonato de propileno, o carbonatos de cadena tal como
 65 carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo. Estos disolventes orgánicos se pueden usar de manera individual o en una combinación de dos tipos o más.

Los aditivos o estabilizantes también pueden estar presentes en electrolito, tal como VC (carbonato de vinilo), VEC (carbonato de vinil etileno), EA (acetato de etileno), TPP (trifenilfosfato), fosfacenos, LiBOB, LiBETI, LiTFSI, BP (bifenilo), PS (sulfato de propileno), ES (sulfato de etileno), AMC (alilmetilcarbonato), y APV (diviniladipato). Estos aditivos se usan como estabilizantes de ánodo y cátodo o retardadores de llama, que pueden hacer que una batería
 5 tenga mayor funcionamiento en términos de formación, eficiencia de ciclo, seguridad y vida. Ya que cada uno de los componentes del cátodo en la mezcla tiene químicas únicas es particularmente importante tener un electrolito que tenga aditivos adecuados para la formación de SEI de cada compuesto químico. Por ejemplo un electrolito adecuado para una batería de iones de litio que tienen un cátodo mixto de espinela y cobaltato y un ánodo de grafito puede
 10 contener aditivos de LiBOB, PS y estabilizadores de VC, que son respectivamente adecuados para las formaciones SEI de los compuestos individuales.

El electrolito sólido puede incluir un electrolito inorgánico, un electrolito polimérico y similares en la medida que el material tenga conductividad de los iones de litio. El electrolito inorgánico puede incluir, por ejemplo, nitrato de litio, yoduro de litio y similares. El electrolito polimérico compuesto de una sal electrolito y un compuesto
 15 polimérico en el que la sal electrolito está disuelta. Los ejemplos de los compuestos poliméricos usados para el electrolito polimérico incluyen o bien polímeros basados en éter tales como óxido de polietileno y óxido de polietileno reticulado, polímeros basados en éster de polimetacrilato, polímeros basados en acrilato y similares. Estos polímeros se pueden usar de manera individual, o en la forma de una mezcla o un copolímero de dos tipos o más.

Una matriz del electrolito en gel puede ser cualquier polímero en la medida en que el polímero esté gelificado mediante la absorción de la solución electrolítica no acuosa descrita anteriormente. Los ejemplos de los polímeros usados para el electrolito en gel incluyen polímeros fluorocarbonados tales como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF),
 20 co-hexafluoropropileno de polivinilideno (PVDFHFP) y similares.

Los ejemplos de los polímeros para el electrolito en gel también incluyen poliacrilonitrilo y un copolímero de poliacionitrilo. Los ejemplos de monómeros (monómeros a base de vinilo) usados para la copolimerización incluyen acetato de vinilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, ácido isacónico, acrilato de metilo hidrogenado, acrilato de etilo hidrogenado, acrilamida, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno,
 30 y cloruro de vinilideno. Los ejemplos de los polímeros usados para el electrolito en gel además incluyen caucho de copolímero acrilonitrilo - butadieno, resina de copolímero de acrilonitrilo - butadieno - estireno, resina de copolímero de acrilonitrilo - polietileno clorado - propilendieno - estireno, resina de copolímero acrilonitrilo - cloruro de vinilo, resina de acrilonitrilo-metacrilato, y resina de copolímero acrilonitrilo-acrilato.

Los ejemplos de los polímeros usados para el electrolito en gel incluyen polímeros a base de éter tales como óxido de polietileno, copolímero de óxido de polietileno, y óxido de polietileno reticulado. Los ejemplos de monómeros usados para la copolimerización incluyen óxido de polipropileno, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo.

En particular, desde el punto de vista de la estabilidad oxidación - reducción, se usa preferiblemente un polímero fluorocarbonado para la matriz del electrolito en gel.

La sal electrolito usada en el electrolito puede ser cualquier electrolito adecuado para las baterías de este tipo. Los ejemplos de las sales electrolito incluyen LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{R}_5)_4$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$,
 45 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiCl , LiBr y similares.

Con referencia de nuevo a la Fig. 1, en una realización de la invención, el separador 3 separa el electrodo positivo 1 del electrodo negativo 2. El separador 3 puede incluir cualquier material de tipo película que se ha usado en general para formar separadores de baterías secundarias de electrolito tipo no acuoso de este tipo, por ejemplo, una película
 50 de polímero microporoso hecha de polipropileno, polietileno, o una combinación en capas de las dos. Además, si un electrolito sólido o electrolito en gel se usa como el electrolito de la batería 10, el separador 3 no se necesita necesariamente. Un separador microporoso hecho de fibra de vidrio o de material de celulosa también se puede usar en ciertos casos. El espesor del separador está típicamente entre 9 y 25 μm .

El electrodo positivo 2 se produce típicamente mediante la mezcla del material de cátodo a aproximadamente 94% en peso conjuntamente aproximadamente 3% en peso de un agente conductor (por ejemplo negro de acetileno), y aproximadamente 3% en peso de un ligando (por ejemplo, PVDF). La mezcla se dispersa en un disolvente (por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona (NMP)), con el fin de preparar una suspensión. Esta suspensión después se aplica a tanto
 60 superficies sobre una lámina colectora de corriente de aluminio, que típicamente tiene un espesor de aproximadamente 20 μm , y se seca a aproximadamente 100 - 150°C. El electrodo seco después se calandra mediante un rodillo a presión, para obtener un electrodo positivo comprimido.

El electrodo negativo típicamente se prepara mezclando aproximadamente 93% en peso de grafito como un material activo negativo, aproximadamente 3% en peso de carbono conductor (por ejemplo, negro de acetileno), y aproximadamente 4% en peso de un ligando (por ejemplo, PVDF). El electrodo negativo se prepara después a partir de esta mezcla en un proceso similar al descrito anteriormente para el electrodo positivo excepto que se usa una lámina de colector de corriente de cobre, típicamente de espesor de 10 - 15 μm .

Los electrodos negativo y positivo y un separador formado de una película de polímero (por ejemplo, polietileno) con micro poros, de espesor aproximadamente 25 μm , están laminados y enrollados en espiral para producir un elemento de electrodo de tipo espiral. Preferiblemente este rollo tiene una forma oblonga.

- 5 Una o más lengüetas que llevan la corriente de conducción positiva están unidas al colector de corriente positiva y después soldado a la parte superior de la batería. También está disponible un respiradero, por ejemplo, en la parte superior de la batería. Un conductor, hecho de metal de níquel, conecta el colector de corriente negativa a la parte inferior del recipiente de la batería.
- 10 Un electrolito que contiene por ejemplo disolventes PC, EC, DMC, DEC con 1 M LiPF_6 y aditivos adecuados a 0,5 - 3% en peso cada uno, tal como VC, LiBOB, PF, LiTFSI, BP, se llena a vacío en el recipiente de la batería 4 que tiene el "rollo de gelatina" enrollado en espiral, y la batería se sella después mediante una empaquetadura sellada aislante 8. Una válvula de seguridad 5c, dispositivo interruptor de corriente, y un dispositivo PTC también puede estar presente en la parte superior de la batería para potenciar la seguridad. Una batería secundaria de iones de litio de electrolito no acuoso de forma cilíndrica y un diámetro externo de 18 mm, y una altura de 65 mm como se muestra en la Fig. 1 es típica de las celdas de iones de litio usadas en la industria.

- Para una celda que tiene una forma oblonga como se muestra en la Fig. 2, se puede usar un procedimiento similar como se ha descrito anteriormente para una celda cilíndrica de la invención excepto que los electrodos se preparan y se enrollan para formar una celda que tiene una forma oblonga, por ejemplo, con un espesor de 17 ó 18 mm, una anchura de 44 ó 36 mm, una altura de 65 mm.

- Las celdas o baterías de la invención pueden ser cilíndricas o prismáticas (apiladas o enrolladas), preferiblemente prismáticas, y más preferiblemente de una forma prismática que sea oblonga. Aunque la presente invención puede usar todos los tipos de recipientes prismáticos, se prefiere un recipiente oblongo parcialmente debido a las dos características descritas más adelante.

- Como se muestra en las Fig. 5(a) - 5(d), el volumen interno disponible de una forma oblonga, tal como el factor de forma 183665, es mayor que el volumen de dos celdas 18650, cuando se comparan los apilamientos del mismo volumen externo. En particular, las Fig. 5(a) - (b) muestran una comparación de una sección transversal oblonga (Fig. 5(a)) a una sección transversal cilíndrica para dos celdas 18650 (Fig. 5(b)). El espacio que se puede usar adicional es 12%. Cuando se ensambla en un paquete de baterías, la celda oblonga utiliza completamente más espacio que ocupa el paquete de baterías. Esto permite cambios de diseño novedosos a los componentes de celda internos que pueden incrementar las características de comportamiento claves sin sacrificar la capacidad de la celda con relación a la encontrada en la industria hoy. Las características de diseño tales como mezclas en componentes de mayor seguridad, pero relativamente menor capacidad, mientras todavía mantiene una alta capacidad en el nivel del paquete está por lo tanto disponible. Además, de nuevo debido al mayor volumen disponible, se puede elegir usar electrodos más delgados que tienen vida útil por ciclo relativamente mayor. Los electrodos más delgados también tienen mayor capacidad en proporción. Además, un recipiente oblongo (o prismático) tiene mayor flexibilidad. Por ejemplo, un recipiente de forma oblonga puede doblarse más en el punto de arqueado comparado con el recipiente de forma cilíndrica, que permite menos flexibilidad ya que la presión de la pila aumenta tras la carga. El aumento de flexibilidad disminuye la fatiga mecánica sobre los electrodos, que a su vez provoca una mayor vida útil por ciclo. También, el atasco de los poros separadores se mejora por la presión relativamente menor del apilamiento.

- Una característica particularmente deseada, que permite una seguridad relativamente mayor, está disponible para el recipiente de forma oblonga comparada con el recipiente prismático cuya sección transversal se ilustra en la Fig. 5(c). La forma oblonga proporciona un ajuste hermético al rollo de gelatina, que minimiza la cantidad de electrolito necesaria para la batería. La cantidad relativamente menor de electrolito da como resultado menos material reactivo disponible durante un escenario de mal uso y por lo tanto mayor seguridad. Además, el coste es menor debido a una menor cantidad de electrolito. En el caso de un recipiente prismático con una estructura de electrodo apilada, cuya sección transversal se ilustra en la Fig. 5(d), utilización de volumen completo es posible sin electrolito no necesario, pero este tipo de diseño de recipiente es más difícil y por lo tanto más costoso desde un punto de vista de fabricación.

- En otro aspecto, la presente invención se refiere a un paquete de baterías incluyendo una o más celdas como se ha descrito anteriormente para las baterías de iones de litio de la invención.

- En una realización preferida, el paquete de baterías incluye una pluralidad de celdas y cada una de las celdas incluye un material de cátodo activo descrito anteriormente. Las celdas de un paquete de baterías de la invención están conectadas entre sí en serie o en paralelo, o en serie y en paralelo (por ejemplo, paquetes que tienen 2 celdas en paralelo y 3 celdas en serie, una configuración llamada 2p3s). En una realización específica, cada celda del paquete de baterías de la invención incluye un material de cátodo activo incluyendo una mezcla que incluye: al menos uno de un cobaltato de litio y un niquelato de litio; y al menos uno de una espinela de mangano representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1-x_1)}(\text{Mn}_{1-y_1}\text{A}'_{y_1})_{2-x_1}\text{O}_{z_1}$ descrito anteriormente y un compuesto de olivino representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}''_{x_2}\text{MPO}_4$ descrito anteriormente. En otra realización específica, cada celda del paquete de baterías incluye un material de cátodo activo incluyendo una mezcla que incluye: al menos uno de un cobaltato de litio y un niquelato de litio seleccionado entre el grupo constituido por

LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ revestido con LiCoO₂ y Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂; y una espinela de manganato que tiene una fórmula empírica de Li_(1+x7)Mn_{2-y7}O_{z7} descrito anteriormente. Al menos una celda del paquete de batería tiene una capacidad mayor de aproximadamente 3,0 Ah/celda. En todavía otra realización específica, cada celda del paquete de baterías incluye un material de cátodo activo incluyendo una mezcla que incluye: un niquelato de litio seleccionado entre el grupo constituido por LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ revestido con LiCoO₂, y Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂; y una espinela de manganato que tiene una fórmula empírica de Li_(1+x7)Mn_{2-y7}O_{z7} descrito anteriormente. Preferiblemente, al menos una celda de las celdas incluidas en el paquete de baterías tiene una capacidad mayor de aproximadamente 3,0 Ah/celda.

En una realización más preferida, el paquete de baterías incluye una pluralidad de celdas, y las celdas de un paquete de baterías de la invención están conectadas solamente en serie y ninguna de las celdas está conectada en paralelo. Tal configuración se demuestra esquemáticamente en las Fig. 3 y Fig. 4. La característica de no paralelo del paquete permite menos control individual control costoso y control de cada celda en el paquete, sin tener que incorporar que incorporar circuito extra para detección de parámetros de celda individuales para las celdas conectadas en paralelo, que es costoso y molesto debido a la incorporación de algoritmos extra en software y terminales de sonda.

La Fig. 3 muestra una realización de la invención que muestra tres celdas de la invención conectadas en serie. Estas celdas, debido a sus características de comportamiento más seguras, se pueden hacer mayores comparado con las celdas que emplean LiCoO₂ como elección de material activo de cátodo. Esto permite que las celdas se conecten en paquetes, que tienen menos celdas conectadas en paralelo.

La Fig. 4 muestra una vista en la parte superior, sección transversal de un paquete de baterías 30 de la invención donde tres celdas 32 de la invención están conectadas en serie entre sí.

En una realización específica, el paquete de baterías de la invención tienen una configuración 2p3 s donde las celdas están ensambladas en paquetes que tienen 2 celdas en paralelo y 3 celdas en serie, como se puede observar en las celdas de tipo 18650 convencionales típicamente usadas para los mercados de ordenadores portátiles actualmente. En otras realizaciones, el paquete de baterías de la invención tiene configuraciones 3s o 4s, teniendo ventaja en la capacidad de celda mayor habilitada por la invención para simplificar, y por lo tanto reducir coste y mejorar la seguridad, el paquete de baterías resultante.

Preferiblemente, las celdas incluidas en el paquete de baterías tienen recipiente de forma oblonga 20 como se muestra en general en la Fig. 2. La preferencia para esta forma se ilustra en la Fig. 5 e incluye utilización de volumen completo, sin electrolito no necesario dentro del recipiente de la celda, y relativamente fácil de fabricar. La capacidad de las celdas en el paquete de baterías es típicamente igual a o mayor de aproximadamente 3,3 Ah. La impedancia interna de las celdas es preferiblemente menos de aproximadamente 50 milliohms, más preferiblemente menos de 30 milliohms.

Un nuevo diseño de batería de la invención descrita anteriormente puede usar un tamaño de celda superior y puede reemplazar potencialmente dos celdas 18650 paralelas (bloque 2p). Una ventaja de usar esta configuración es que los componentes electrónicos de control pueden controlar solamente una celda en el bloque en lugar de dos, que es el caso para un bloque 2p de celdas 18650. Este tipo de control puede permitir la detección de defectos, tales como cortos, en las celdas, los errores que no se pueden detectar para un bloque que tiene una celda defectuosa y una no defectuosa. Además, las ventajas de coste se pueden conseguir mediante el uso relativamente menor de componentes de batería tales como dispositivos PTC y CID y cableado electrónico, que conecta las celdas en paralelo y para controlar los circuitos, por paquete de baterías.

Con el fin de aumentar la capacidad en las celdas 18650, compañías tales como Sony, Sanyo, MBI (Panasonic), LG, y Samsung han ido gradualmente incrementando el nivel de empaquetadura del material activo (grafito y cobaltato) en la celda desde su implementación a comienzos de los 90. El grado mayor de se ha llevado a cabo en parte mediante el incremento de las dimensiones del electrodo en términos de amplitud del electrodo, aumento de densificación de electrodos, aumento del espesor de los electrodos, menos tolerancia sobre la sobrecapacidad de la relación capacidad de ánodo/capacidad de cátodo, y un ajuste más hermético del rollo de gelatina en el recipiente de acero de la batería. Sin embargo, una desventaja de estos planteamientos ha sido menos seguridad como se observa por un incremento en el nivel de incidentes de seguridad en el campo posteriormente. Otro inconveniente es una disminución de la vida del ciclo útil. También, una celda típica 18650 se puede fabricar en acero. Ya que la capacidad de esta celda tipo se ha incrementado, de manera que la densidad y espesor de los electrodos, junto con el grado de empaquetamiento del rollo de gelatina en el recipiente. Las partículas de grafito y óxido de metal en los electrodos ánodo y cátodo de la celda 18650 cambian continuamente sus dimensiones a medida que se intercambia el litio y se desintercala tras la carga y descarga. Muchos materiales de óxido de metal incrementan su tamaño, debido a un incremento en los parámetros de la estructura reticular, cuando se elimina el litio de la estructura. LiCoO₂ y LiNi O₂ son dos ejemplos de materiales de cátodo que incrementan su eje cuando se elimina el litio de manera gradual de la estructura. De manera similar, cuando se inserta el litio en grafito el parámetro de la estructura reticular del eje c está aumentado. Esto significa que tras la carga, una batería que contiene electrodos a base de LiCoO₂ - y grafito, los electrodos tanto de ánodo como el cátodo incrementan su espesor. Esto en general conduce a una presión de apilamiento aumentada en la celda, ya que el acero puede limitar la expansión. Dos tipos típicos de degradación en las celdas de litio cilíndricas a base de LiCoO₂ convencionales se cree que son: (1) aumento en la presión de apilamiento impuesta por el fuerte recipiente

de acero cilíndrico provoca que los electrodos atasquen los poros del separador, y (2) fatiga mecánica de electrodos relativamente gruesos provoca que los electrodos se degraden antes debido a una escasa conectividad que conduce a una conductividad electrónica disminuida.

5 Por otra parte, la invención descrita en el presente documento realiza que las combinaciones de materiales de electrodo para el cátodo que tiene dos o más componentes de material activo, uno que tiene alta capacidad, teniendo el otro una seguridad relativamente mayor, puedan permitir baterías de iones de litio de alta seguridad mientras al mismo tiempo se logra alta capacidad en paquete de baterías que emplean esas celdas, en particular celdas de forma oblonga. Además, las celdas no solamente son suficientemente seguras y de capacidad suficientemente alta para objetivos de comercialización, sino que también muestran de manera significativa alta vida por ciclo. 10 Por ejemplo, las celdas de forma oblonga que tienen una dimensión externa de aproximadamente 64 mm de altura, aproximadamente 36 mm de anchura y aproximadamente 18 mm de espesor (véase el Ejemplo 4) mostró alta tensión, mejor vida por ciclo y mejor descarga a distintos regímenes de corriente que las celdas 18650 comercialmente disponibles a partir de LG y SANYO (véase el Ejemplo 6). Las celdas mayores que tienen una superior 15 vida por ciclo, alta seguridad, y alta capacidad también se pueden fabricar utilizando la presente invención. Incluso para las celdas en polvo, se cree que la presente invención puede reemplazar a las celdas en polvo de tipo 18650 o de 26 mm de diámetro en la técnica. También las baterías de tipo HEV se pueden beneficiar de la presente invención.

20 En todavía otro aspecto, la presente invención también incluye un sistema que incluye un dispositivo electrónico portátil y una celda o batería (por ejemplo, batería de iones de litio), y paquete de baterías como se ha descrito anteriormente. Los ejemplos de los dispositivos electrónicos portátiles incluyen ordenadores portátiles, herramienta eléctrica, juguetes, teléfonos portátiles, cámaras de vídeo, PDAs y vehículos eléctricos híbridos. En una realización, el sistema incluye un paquete de baterías de la invención. Las características del paquete de baterías son como se ha 25 descrito anteriormente.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no se pretenden que sean limitantes de ninguna manera.

30 Ejemplificación

Ejemplo 1-3 y un Ejemplo comparativo

35 Usando las propiedades de comportamiento de material de cátodo activo que incluyen capacidad de descarga, distensión media de carga, primera descarga contra eficiencia de la primera descarga, y densidad de material, características de comportamiento se pueden comparar para las baterías que se producen a partir de mezclas de materiales de cátodo. Para una batería de iones de litio como se ha descrito anteriormente, se usa un cátodo que consta de una mezcla de materiales de cátodo activos que incluye cobaltato de litio (x%), espinela de manganato (y%), y niquelato de 40 litio (z%). Los materiales de espinela de manganato y niquelato de litio de cátodo son del tipo preferido mencionado en el texto descrito anteriormente. Las características de comportamiento para estos materiales de cátodo son representativos de los materiales individuales de cátodo en su clase representativa y para capacidad, la distensión de carga media, primera eficacia de ciclo, y densidad son cobaltato de litio - 145 mAh/g, 3,70 V, 96,0%, 4,9 g/cm³; espinela de manganato - 115 mAh/g, 3,80 V, 94,0%, 4,1 g/cm³; niquelato de litio - 180 mAh/g, 3,50 V, 92,0%, 4,6 g/cm³ en el 45 caso en que x = 40, y = 60, y z = 0, el material de cátodo activo resultante de este ejemplo tiene las propiedades de 127 mAh/g, 3,75 V, 94,8%, y 4,4 g/cm³.

El diseño de una celda de iones de litio de 5 Ah de capacidad fija y que permite que la batería varíe con el fin que se logre el requerimiento de capacidad, permite el cálculo del comportamiento de la batería clave y características de coste para comparación en diferentes escenarios de cátodo. Los parámetros clave adicionales que se deben 50 fijar en el diseño de batería incluyen el área transversal de la celda (4,4 x 6,4 cm), espesor de celda (1,85 cm), área de revestimiento de cátodo (2079 cm²), área de electrodo del cátodo (2 x 1099 cm²), área de revestimiento de ánodo (2181 cm²), área del electrodo de ánodo (2 x 1127 cm²), área de separador (2416 cm²), espesor de la caja Al (500 µm) y densidad (3,70 g/cm³), formulación de cátodo revestido (94% de material activo, 3% de carbono conductor, 3% de ligando), densidad del material del carbono conductor de cátodo (1,50 g/cm³), densidad de material de ligando de cátodo (1,80 g/cm³), porosidad de cátodo (20%), espesor de la lámina de cátodo de Al (15 µm) y densidad (2,70 g/cm³), formulación de ánodo revestido (93% de material activo, 2% de carbono conductor, 5% de 55 ligando), capacidad de material activo de ánodo (330 mAh/g) y densidad (2,20 g/cm³), eficacia de la primera descarga del ánodo contra la primera carga (93%), densidad de material de carbono conductor del ánodo (1,50 g/cm³), densidad de material de ligando del ánodo (1,80 g/cm³), porosidad del ánodo (30%), espesor de la lámina de ánodo de Cu (12 µm) y densidad (8,90 g/cm³), relación de capacidad de ánodo/cátodo (1.1), espesor de separador (25 µm) y porosidad (45%), densidad de electrolito (1,20 g/cm³), aislamiento de celda y peso de la lengüeta (1,00 g), identidad del disolvente de revestimiento (NMP) y fracción (60% en volumen), y parámetros de coste de material asociado. 60

65

ES 2 339 041 T3

La batería de iones de litio que se produce a partir del uso del material de cátodo descrito en este ejemplo tiene propiedades como se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2

Material de cátodo	Densidad de energía (Wh/L)	Coste (\$/Wh)	Coste material de celda por paquete de 3 celdas (\$)	Ventaja contra LiCoO ₂
Ejemplo 1 (x = 40, y = 60, z = 0)	407	0,176	13,76	Densidad de energía, Coste, Seguridad
Ejemplo 2 (x = 15, y = 15, z = 70)	406	0,162	12,64	Densidad de energía, Coste, Seguridad
Ejemplo 3 (x = 20, y = 60, z = 20)	407	0,176	13,76	Densidad de energía, Coste, Seguridad
Ejemplo 1 comparativo (x = 100)	401	0,208	15,97	

Ejemplo 4

Una celda oblonga con alta capacidad que tiene un material de cátodo activo incluyendo LiCoO₂/LiMn₂O₄

94% en peso de cátodo mixto con una relación de peso 70:30 para LiCoO₂:LiMn₂O₄, 3% en peso de negro de carbono y 3% en peso de PVDF se mezclaron en NMP con agitación. La suspensión de electrodo se revistió en un colector de corriente A1 de 15 micrómetros de espesor. El colector de corriente A1 tenía una dimensión de anchura de 56 mm y longitud de 1568 mm. La suspensión se revistió sobre ambos lados del colector de corriente A1. La longitud de corriente era 1510 y 1430 mm para el lado 1 y lado 2. El medio de proceso NMP se retiró mediante calentamiento del electrodo revestido a 150°C durante unos pocos minutos. El electrodo se prensó para controlar la densidad revestida. El revestimiento del lado 2 era idéntico en cada aspecto. El espesor del electrodo total era de 140 micrómetros. La densidad del cátodo del compuesto era 3,6 g/cc. Dos lengüetas de A1 con aproximadamente una anchura de 3 mm, longitud de 55 mm y espesor de 0,2 mm se soldaron en el colector de corriente A1 no revestido.

93% en peso de grafito, 2% en peso de negro de carbono y 5% en peso de ligando PVDF se mezclaron en NMP bajo agitación. La suspensión de electrodo se revistió sobre un colector de corriente de Cu de 12 micrómetros de espesor. El colector de corriente de Cu tenía una dimensión de anchura de 57,5 mm y longitud de 1575 mm. La suspensión se revistió sobre ambos lados del colector de corriente de Cu. Longitud de revestimiento era 1495 y 1465 mm para el lado 1 y lado 2 respectivamente. El medio de proceso NMP se retiró mediante calentamiento del electrodo revestido a 150°C durante unos pocos minutos. El electrodo se prensó para controlar la densidad revestida. El revestimiento del lado 2 era idéntico en cada aspecto. El espesor del electrodo total era 130 micrómetros. La densidad del ánodo del compuesto era 1,8g/cc. Dos lengüetas de Ni con aproximadamente una anchura de 3 mm, longitud de 55 mm y espesor de 0,2 mm se soldaron sobre el colector de corriente de Cu no revestido.

El cátodo y ánodo se separaron mediante un separador microporoso, con un espesor de 25 micrómetros, anchura de 60 mm y longitud de 310 cm. Se enrollaron en un rollo de gelatina. El rollo de gelatina se prensó en un formato prismático.

El rollo de gelatina prensado se insertó en una caja de A1 prismática, con espesor de A1 de 0,4 mm. La caja tenía una dimensión externa de aproximadamente 64 mm de altura, 36 mm de anchura y 18 mm de espesor. La lengüeta positiva se soldó en la parte superior de la tapa de A1, y la lengüeta negativa se soldó en una conexión que pasa a través de la caja de A1. Una tapa de A1 se soldó en la caja de A1. Aproximadamente 10 g de solución de electrolito 1M LiPF₆ EC/PC/EMC/DMC se añadió en la celda a vacío. Después de la formación, la celda se selló completamente.

ES 2 339 041 T3

Esta celda tenía una capacidad de 4,4 Ah a una velocidad de descarga de C/5. La tensión nominal era de 3,7 V. El peso de la celda total era aproximadamente 89 g. La densidad de energía de la celda era aproximadamente 183 Wh/kg y 440 Wh/litro.

Ejemplo 5A

(Ejemplo profético)

Una celda con un material de cátodo activo incluyendo $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$

En este ejemplo, se diseña una celda prismática con un material de cátodo activo incluyendo $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$, esta celda se puede preparar mediante un procedimiento similar como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 4. Para este ejemplo, la mezcla de cátodo incluye 94% en peso de cátodo mixto con una relación de peso de 70:30 para $\text{LiCoO}_2:\text{LiMn}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$, 3% en peso de negro de carbono y 3% en peso de PVDF. La suspensión de electrodo se reviste sobre un colector de corriente de Al de 15 micrómetros de espesor. El colector de corriente de Al tiene una dimensión de anchura de 56 mm y longitud de 1913 mm. La suspensión se reviste sobre ambos lados del colector de corriente de Al. La longitud de revestimiento es 1913 y 1799 mm para el lado 1 y lado 2. El medio de proceso NMP se retira mediante calentamiento del electrodo revestido a 150°C durante unos pocos minutos. El electrodo se prensa para controlar la porosidad de 25% de volumen. El revestimiento del lado 2 es idéntico en cada aspecto. El espesor de la única capa de revestimiento es de 50 micrómetros. La densidad del cátodo del compuesto es 3,36 g/cc. Una lengüeta de Al con una anchura de 5 mm, longitud de 64 mm y espesor de 0,1 mm se suelda en el colector de corriente de Al sin revestir.

93% en peso de grafito, 2% en peso de negro de carbono y 5% en peso de ligando PVDF se mezcla en NMP con agitación. La suspensión de electrodo se reviste sobre un colector de corriente de Cu de 12 micrómetros de espesor. El colector de corriente de Cu tiene una dimensión de anchura de 58 mm y longitud de 1940 mm. La suspensión se reviste sobre ambos lados del colector de corriente de Cu. La longitud de revestimiento es 1903 y 1857 mm para el lado 1 y lado 2 respectivamente, dejando 10 mm de Cu sin revestir. El medio de proceso NMP se retira mediante calentamiento del electrodo revestido a 150°C durante unos pocos minutos. El electrodo se prensa para controlar la porosidad de 37% de volumen. El revestimiento del lado 2 es idéntico en cada aspecto y el espesor de la única capa de revestimiento es de 53 micrómetros. La densidad del ánodo del compuesto calculada es 1,35 g/cc. Una lengüeta de Ni con una anchura de 5 mm, longitud de 64 mm y espesor de 0,5 mm se puede soldar sobre el colector de corriente de Cu no revestido.

El cátodo y ánodo están separados por un separador microporoso, con un espesor de 25 micrómetros, anchura de 60 mm y longitud de 4026 mm. Después se enrollan en un rollo de gelatina. El rollo de gelatina se prensa en un formato prismático.

El rollo de gelatina prensado se inserta en una caja rectangular de Al, con un espesor de Al de 0,5 mm. La caja tiene una dimensión externa de 64 mm de altura, 44 mm de anchura y 17 mm de espesor. La lengüeta positiva se suelda en la parte superior de la tapa de Al, y la lengüeta negativa se suelda en la caja de Al. Se suelda una tapa de Al sobre la caja de Al. Aproximadamente 12,3 g de solución de electrolito 1 M LiPF_6 EC/EMGDMC se añade en la celda a vacío. Después de la formación, la celda se sella completamente.

Esta celda tiene una capacidad calculada de 4,5 Ah a velocidad de descarga de C/5. La tensión nominal calculada es 3,7 V. El peso de la celda calculado total es aproximadamente 96 g. La densidad de energía de la celda calculada es aproximadamente 174 Wh/kg y 350 Wh/L.

Ejemplo 5B

(Ejemplo profético)

Una celda con un material de cátodo activo incluyendo $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4/\text{LiNi}_{0,8}\text{Al}_{0,05}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$

En este ejemplo, se diseña una celda prismática con un material de cátodo activo incluyendo $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4/\text{LiNi}_{0,8}\text{Al}_{0,05}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$. Esta celda se puede preparar mediante un procedimiento similar como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 4: 94% en peso de cátodo mixto con una relación de peso de 10:50:40 para $\text{LiCoO}_2:\text{LiMn}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4:\text{LiNi}_{0,8}\text{Al}_{0,05}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$, 3% en peso de negro de carbono y 3% en peso de PVDF se mezclan en NMP con agitación. La suspensión de electrodo se reviste sobre un colector de corriente de Al de 15 micrómetros de espesor. El colector de corriente de Al tiene una dimensión de anchura de 56 mm y longitud de 1913 mm. La suspensión se reviste sobre ambos lados del colector de corriente de Al. La longitud de revestimiento es 1913 y 1799 mm para el lado 1 y lado 2. El medio de proceso NMP se retira mediante calentamiento del electrodo revestido a 150°C durante unos pocos minutos. El electrodo se prensa para controlar la porosidad de 25% de volumen. El revestimiento del lado 2 es idéntico en cada aspecto. Y el espesor de la única capa de revestimiento es 56 micrómetros. La densidad del cátodo del compuesto calculada es 3,2 g/cc. Una lengüeta de Al con una anchura de 5 mm, longitud de 64 mm y espesor de 0,1 mm se suelda en el colector de corriente de Al sin revestir. 93% en peso de grafito, 2% en peso de negro de carbono y 5% en peso de ligando PVDF se mezclan en NMP con agitación. La suspensión de electrodo se reviste

ES 2 339 041 T3

sobre un colector de corriente de Cu de 12 micrómetros de espesor. El colector de corriente de Cu tiene una dimensión de anchura de 58 mm y longitud de 1940 mm. La suspensión se reviste sobre ambos lados del colector de corriente de Cu. La longitud de revestimiento es 1903 y 1857 mm para el lado 1 y lado 2 respectivamente, dejando 10 mm de Cu sin revestir. El medio de proceso NMP se retira mediante calentamiento del electrodo revestido a 150°C durante unos pocos minutos. El electrodo se prensa para controlar la porosidad de 37% de volumen. El revestimiento del lado 2 es idéntico en cada aspecto. El espesor de la única capa de revestimiento es de 60 micrómetros. La densidad del ánodo del compuesto calculada es 1,35 g/cc. Se suelda una lengüeta de Ni con una anchura de 5 mm, longitud de 64 mm y espesor de 0,5 mm sobre el colector de corriente de Cu sin revestir.

El cátodo y ánodo están separados por un separador microporoso, con un espesor de 25 micrómetros, anchura de 60 mm y longitud de 4026 mm. Se enrollan en un rollo de gelatina. El rollo de gelatina se prensa después en un formato prismático.

El rollo de gelatina prensado se inserta en una caja rectangular de A1, con espesor de A1 de 0,5 mm. La caja tiene una dimensión externa de 64 mm de altura, 44 mm de anchura y 17 mm de espesor. La lengüeta positiva se suelda sobre la parte superior de la tapa A1, y la lengüeta negativa se suelda sobre la caja de A1. Una tapa de A1 se suelda sobre la caja de A1. Aproximadamente 12,3 g de solución de electrolito 1M LiPF₆ EC/EMC/DMC se añade en la celda a vacío. Después de la formación, la celda se sella completamente.

Esta celda tiene una capacidad calculada de 5 Ah a velocidad de descarga de C/5. La tensión nominal calculada es 3,67V. El peso de la celda calculado total es aproximadamente 101 g. La densidad de energía de la celda calculada es aproximadamente 181 Wh/kg y 362 Wh/L.

Ejemplo 6

Ensayos de Celda

La celda del Ejemplo 4 se cicló (es decir, se cargó y se descargó) como sigue:

La celda se cargó con una corriente constante de 0,7C hasta una tensión de 4,2 V y después se cargó usando una tensión constante de 4,2 V. Se terminó la carga a tensión constante cuando la corriente alcanzó 44 mA. Después de reposar en estado de circuito abierto durante 30 minutos, se descargó con una corriente constante de C/5. La descarga terminó cuando la tensión de la celda alcanzó 2,75 V. Estos procedimientos se repitieron 3 veces.

Después la celda se cargó con una corriente constante de 0,7C hasta una tensión de 4,2 V y después posteriormente se cargó usando una tensión constante de 4,2 V. Se terminó la carga a tensión constante cuando la corriente alcanzó 44 mA. Después de reposar en estado de circuito abierto durante 30 minutos, se descargó con una corriente constante de 1C. La descarga terminó cuando la tensión de la celda alcanzó 2,75 V. Estos procedimientos se repitieron continuamente para obtener los datos de vida por ciclo.

Para ensayo de descarga a distintos regímenes de corriente, se cargaron ocho celdas como se ha descrito aproximadamente y se realizó la descarga a 2,75 V usando diferentes velocidades de corriente que varían en valor entre C/5 y 2C.

Como un ejemplo de comparación, una celda LG 18650 de LG en Seúl, Corea ("LG") y una SANYO 18650 se ensayaron con los procedimientos descritos anteriormente. Las celdas se ensayaron típicamente a 23°C (temperatura ambiente) y 60°C. Los resultados de los ensayos de celda se mostraron en las Fig. 6 - 9. Como se puede observar en las Fig. 6 - 9, una celda de la presente invención mostró mayor tensión (Fig. 6), mejor vida por ciclo a temperatura ambiente (Fig. 7), mejor vida por ciclo a 60°C, (Fig. 8) y mejor descarga a distintos regímenes de corriente, (Fig. 9).

Equivalentes

Aunque la presente invención se ha mostrado y descrita particularmente con referencias a sus realizaciones preferidas, se entenderá por los expertos en la técnica que se pueden realizar diversos cambios en forma y detalles en la misma sin salirse del alcance de la invención abarcado por las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un material de cátodo activo, que comprende una mezcla que incluye:

i)

a) al menos uno de entre cobaltato de litio y niquelato de litio, en el que el cobaltato de litio es un cobaltato de litio modificado con un al menos un modificador seleccionado entre el grupo constituido por un modificador de litio y un modificador de cobalto del cobaltato de litio, y en la que el modificador de litio es al menos un miembro seleccionado entre el grupo constituido por magnesio (Mg) y sodio (Na), y en la que el modificador de cobalto es al menos un miembro del grupo constituido por manganeso (Mn), aluminio (Al), boro (B), titanio (Ti), magnesio (Mg), calcio (Ca) y estroncio (Sr),

y en el que el niquelato de litio se selecciona entre el grupo constituido por un niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; un niquelato de litio que incluye al menos un modificador de átomo de Li seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio y estroncio; y un niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ revestido con un cobaltato de litio representado por una fórmula empírica de LiCoO_2 revestimiento gradiente o un revestimiento a puntos donde:

$x3$ es mayor de 0,05 y menor de 1,2;

$z3$ es mayor de 0 y menor de 0,5; y

M' es al menos un miembro del grupo constituido por cobalto, manganeso, aluminio, boro, titanio, magnesio, calcio y estroncio; y

b) al menos una de entre una espinela de manganato y un compuesto de olivino,

en la que la espinela de manganato está representada por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$

en la que:

$x1$ es igual o mayor de 0,01 e igual o menor de 0,3;

$y1$ es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,3;

$z1$ es igual o mayor de 3,9 e igual o menor de 4,1; y

A' es al menos un miembro del grupo constituido por magnesio, aluminio, cobalto, níquel y cromo,

y en el que el compuesto de olivino está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1+x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$

en la que:

$x2$ es igual o mayor de 0,0 e igual o menor de 0,2; y

M es al menos un miembro del grupo constituido por hierro, manganeso, cobalto y magnesio; y

A'' es al menos un miembro del grupo constituido por sodio, magnesio, calcio, potasio, níquel y niobio;

o

ii)

a) un niquelato de litio seleccionado entre el grupo constituido por el niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; un niquelato de litio que incluye al menos un modificador de átomo de Li seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio y estroncio; y un niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ revestido con un cobaltato de litio representado por una fórmula empírica de LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento lleno de puntos donde:

$x3$ es mayor de 0,05 y menor de 1,2;

$z3$ es mayor de 0 y menor de 0,5; y

M' es al menos un miembro del grupo constituido por cobalto, manganeso, aluminio, boro, titanio, magnesio, calcio y estroncio; y

ES 2 339 041 T3

- b) una espinela de manganato representada por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ donde $x7$ e $y7$ son cada uno de ellos independientemente igual a o mayor de 0,0 e igual o menor de 1,0; y $z7$ es igual o mayor de 3,9 e igual o menor de 4,2; o

- 5 iii) un manganato de litio representado por una fórmula empírica de LiMn_2O_4 y un cobaltato de litio representado por una fórmula empírica de LiCoO_2 , en la que la relación de peso de LiMn_2O_4 : LiCoO_2 es 30 : 70.

2. El material de cátodo activo de la Reivindicación 1 i), en el que: (a) el niquelato de litio que incluye al menos un modificador de átomo de Li además incluye al menos un modificador de átomo de Ni seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio, estroncio, aluminio, manganeso y boro; o (b) el material de cátodo incluye el compuesto de olivino de fórmula $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''\text{x}_2\text{MPO}_4$ donde A'' y $x2$ son como se define en la reivindicación 1 i) y M es hierro o manganeso; y en dicho caso opcionalmente en el que el compuesto de olivino está representado por una fórmula empírica de LiFePO_4 o LiMnPO_4 .

3. El material de cátodo activo de la Reivindicación 1 i); en el que el material de cátodo incluye uno de entre los niquelatos de litio, y además incluye la espinela de manganato de fórmula $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'\text{y}_1)_{2-x1}\text{O}_{z1}$ en el que $x1$, $y1$, $z1$ y A' son como se define en la reivindicación 1 i); y en cuyo caso opcionalmente: (a) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio de fórmula $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; o (b) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio incluyendo al menos un modificador del átomo de Li; y en el que opcionalmente además el niquelato de litio además incluye al menos un modificador de átomo de Ni seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio, estroncio, aluminio, manganeso y boro; o (c) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio de fórmula $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con el cobaltato de litio de fórmula LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento a puntos; o incluyendo además un cobaltato de litio; y en dicho caso además opcionalmente en el que el cobaltato de litio se representa por fórmula LiCoO_2 .

4. El material de cátodo activo de la Reivindicación 1 i), en el que el material de cátodo incluye uno de entre los niquelatos de litio, y además incluye la espinela de manganato de fórmula $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'\text{y}_1)_{2-x1}\text{O}_{z1}$ en la que $x1$, $y1$, $z1$ y A' son como se define en la reivindicación 1 i) y el cobaltato de litio modificado, y en dicho caso opcionalmente en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio incluyendo al menos un modificador del átomo de Li; y en dicho caso además opcionalmente: (a) el niquelato de litio además incluye al menos un modificador de átomo de Ni seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio, estroncio, aluminio, manganeso y boro; o (b) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio de fórmula $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con el cobaltato de litio de fórmula LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento lleno de puntos; o (c) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio de fórmula $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$.

5. El material de cátodo activo de la Reivindicación 1 i), en el que: (a) el material de cátodo incluye el cobaltato de litio modificado y la espinela de manganato de fórmula $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'\text{y}_1)_{2-x1}\text{O}_{z1}$ en la que $x1$, $y1$, $z1$, y A' son como se define en la reivindicación 1 i); o (b) el material de cátodo incluye el cobaltato de litio modificado y/o uno de los niquelatos de litio, y además incluye el compuesto de olivino de fórmula $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''\text{x}_2\text{MPO}_4$ en la que $x2$, A'' y M son como se define en la reivindicación 1 i); y en cuyo caso opcionalmente en el que el material de cátodo incluye el compuesto de olivino de fórmula $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''\text{x}_2\text{MPO}_4$ en la que M es hierro o manganeso.

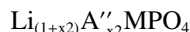
6. El material de cátodo activo de la Reivindicación 1 i), en el que el material de cátodo incluye uno de entre los niquelatos de litio, y además incluye el compuesto de olivino de fórmula $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''\text{x}_2\text{MPO}_4$ en la que $x2$, A'' y M son como se define en la reivindicación 1 i); y en dicho caso opcionalmente: (a) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio incluyendo al menos un modificador del átomo de Li; y en dicho caso además opcionalmente el niquelato de litio además incluye al menos un modificador de átomo de Ni seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio, estroncio, aluminio, manganeso y boro; o (b) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio de fórmula $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con el cobaltato de litio de fórmula LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento lleno de puntos, o (c) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio de fórmula $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$.

7. El material de cátodo activo de la reivindicación 1 i), en el que: (a) el material de cátodo incluye el cobaltato de litio modificado y uno de los niquelatos de litio, y además incluye el compuesto de olivino de fórmula $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''\text{x}_2\text{MPO}_4$; en dicho caso opcionalmente o bien (i) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio de fórmula $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con cobaltato de litio de fórmula LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento lleno de puntos; o (ii) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio de fórmula $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; o (b) el material de cátodo incluye uno de los niquelatos de litio, y además incluye la espinela de manganato de fórmula $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'\text{y}_1)_{2-x1}\text{O}_{z1}$ y el compuesto de olivino de fórmula $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''\text{x}_2\text{MPO}_4$; en la que $x2$, A'' , M y A' son como se define en la reivindicación 1 i).

8. El material de cátodo activo de la Reivindicación 1 ii), en el que: (a) el niquelato de litio que incluye al menos un modificador de átomo de Li además incluye al menos un modificador de átomo de Ni seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio, estroncio, aluminio, manganeso y boro; y en dicho caso opcionalmente en el que la espinela de manganato está representado por una fórmula empírica de LiMn_2O_4 ; o (b) el material de cátodo activo además que comprende un cobaltato de litio; y en dicho caso opcionalmente en el que el cobaltato de litio está

ES 2 339 041 T3

representado por una fórmula empírica de LiCoO_2 ; o la mezcla además incluye un compuesto de olivino representado por una fórmula empírica de



en la que:

$x2$ es igual o mayor de 0,0 e igual o menor de 0,2; y

M es al menos un miembro del grupo constituido por hierro, manganeso, cobalto y magnesio; y

A'' es al menos un miembro del grupo constituido por sodio, magnesio, calcio, potasio, níquel y niobio.

9. El material de cátodo activo de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5, 6, 7 y 8, en el que $x2$ es o bien:

a) igual a o mayor de 0,05 e igual o menor de 0,2; o

b) igual a o mayor de 0,00 e igual o menor de 0,1.

10. Una batería de iones de litio que tiene un cátodo que incluye un material de cátodo activo, el material de cátodo activo que comprende

a mezcla que incluye:

i)

a) al menos uno de un cobaltato de litio y un niquelato de litio,

en el que el cobaltato de litio es un cobaltato de litio modificado con al menos un modificador seleccionado entre el grupo constituido por un modificador de litio y a modificador de cobalto y en el que el modificador de litio es al menos un miembro seleccionado entre el grupo constituido por magnesio (Mg) y sodio (Na), y en el que el modificador de cobalto es al menos un miembro del grupo constituido por manganeso (Mn), aluminio (Al), boro (B), titanio (Ti), magnesio (Mg), calcio (Ca) y estroncio (Sr),

y en el que el niquelato de litio se selecciona entre el grupo constituido por un niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; un niquelato de litio que incluye al menos un modificador de átomo de Li seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio y estroncio; y un niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ revestido con un cobaltato de litio representado por una fórmula empírica de LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento a puntos donde:

$x3$ es mayor de 0,05 y menor de 1,2;

$z3$ es mayor de 0 y menor de 0,5; y

M' es al menos un miembro del grupo constituido por cobalto, manganeso, aluminio, boro, titanio, magnesio, calcio y estroncio; y

b) al menos uno de una espinela de manganato y un compuesto de olivino, en el que la espinela de manganato está representada por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Nn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ en la que:

$x1$ es igual o mayor de 0,01 e igual o menor de 0,3;

$y1$ es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,3;

$z1$ es igual o mayor de 3,9 e igual o menor de 4,1; y

A' es al menos un miembro del grupo constituido por magnesio, aluminio, cobalto, níquel y cromo,

y en el que el compuesto de olivino está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde:

$x2$ es igual o mayor de 0,0 e igual o menor de 0,2; y

M es al menos un miembro del grupo constituido por hierro, manganeso, cobalto y magnesio; y

A'' es al menos un miembro del grupo constituido por sodio, magnesio, calcio, potasio, níquel y niobio; o

ii)

- a) un niquelato de litio seleccionado entre el grupo constituido por a niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; un niquelato de litio que incluye al menos un modificador de átomo de Li seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio y estroncio; y un niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ revestido con un cobaltato de litio representado por una fórmula empírica de LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento lleno de puntos donde:

$x3$ es mayor de 0,05 y menor de 1,2;

$z3$ es mayor de 0 y menor de 0,5; y

M' es al menos un miembro del grupo constituido por cobalto, manganeso, aluminio, boro, titanio, magnesio, calcio y estroncio; y

- b) una espinela de manganato representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ donde $x7$ e $y7$ son cada uno de ellos independientemente igual a o mayor de 0,0 e igual o menor de 1,0; y $z7$ es igual o mayor de 3,9 e igual o menor de 4,2, en el que el batería tiene una capacidad mayor de aproximadamente 3,0 Ah; o incluye a manganato de litio representado por una fórmula empírica de LiMn_2O_4 y cobaltato de litio representado por una fórmula empírica de LiCoO_2 , en el que la relación de peso de LiMn_2O_4 : LiCoO_2 es 30: 70, y en el que el batería tiene una capacidad mayor de aproximadamente 3,0 Ah.

11. La batería de iones de litio de la Reivindicación 10 i), en la que: (a) el niquelato de litio que incluye al menos un modificador de átomo de Li además incluye al menos un modificador de átomo de Ni seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio, estroncio, aluminio, manganeso y boro; o (b) el material de cátodo incluye el niquelato de litio que incluye al menos un modificador de Li; o (c) el material de cátodo incluye el niquelato de litio revestido con el cobaltato de litio de fórmula LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento lleno de puntos; en dicho caso opcionalmente en el que el niquelato de litio está representado por una fórmula empírica de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ revestido con el cobaltato de litio de fórmula LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento lleno de puntos; o (d) en el que el material de cátodo incluye el niquelato de litio de fórmula $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; o (e) en el que el material de cátodo incluye un compuesto de olivino de fórmula $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde M es hierro o manganeso; y $x2$, A'' son como se define en la reivindicación 10 i) en dicho caso opcionalmente en el que el compuesto de olivino está representado por una fórmula empírica de LiFePO_4 o LiMnPO_4 .

12. La batería de iones de litio de la Reivindicación 10 o reivindicación 11, en la que $x2$ es o bien:

- a) igual a o mayor de 0,05 e igual o menor de 0,2; o
b) igual a o mayor de 0,00 e igual o menor de 0,1.

13. Un procedimiento de formación de una batería de iones de litio, que comprende:

- a1) formar un material de cátodo activo incluyendo una mezcla que incluye:

- i) al menos uno de entre un cobaltato de litio y un niquelato de litio, en el que el cobaltato de litio es un cobaltato de litio modificado con al menos un modificador seleccionado entre el grupo constituido por un modificador de litio y a modificador de cobalto del cobaltato de litio, y en el que el modificador de litio es al menos un miembro seleccionado entre el grupo constituido por magnesio (Mg) y sodio (Na), y en el que el modificador de cobalto es al menos un miembro del grupo constituido por manganeso (Mn), aluminio (Al), boro (B), titanio (Ti), magnesio (Mg), calcio (Ca) y estroncio (Sr),

y en la que el niquelato de litio se selecciona entre el grupo constituido por un niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; un niquelato de litio que incluye al menos un modificador de átomo de Li seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio y estroncio; y un niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ revestido con un cobaltato de litio representado por una fórmula empírica de LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento a puntos donde:

$x3$ es mayor de 0,05 y menor de 1,2;

$z3$ es mayor de 0 y menor de 0,5; y

M' es al menos un miembro del grupo constituido por cobalto, manganeso, aluminio, boro, titanio, magnesio, calcio y estroncio; y

ES 2 339 041 T3

- ii) al menos uno de entre una espinela de manganato y un compuesto de olivino, en el que la espinela de manganato está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ donde:

x1 es igual o mayor de 0,01 e igual o menor de 0,3;

y1 es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,3;

z1 es igual o mayor de 3,9 e igual o menor de 4,1; y

A' es al menos un miembro del grupo constituido por magnesio, aluminio, cobalto, níquel y cromo,

y en el que el compuesto de olivino está representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ donde:

x2 es igual o mayor de 0,0 e igual o menor de 0,2; y

M es al menos un miembro del grupo constituido por hierro, manganeso, cobalto y magnesio; y

A'' es al menos un miembro del grupo constituido por sodio, magnesio, calcio, potasio, níquel y niobio; o

- a2) formar un material de cátodo activo incluyendo una mezcla que incluye:

- i) un niquelato de litio seleccionado entre el grupo constituido por a niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; un niquelato de litio que incluye al menos un modificador de átomo de Li seleccionado entre el grupo constituido por bario, magnesio, calcio y estroncio; y un niquelato de litio representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ revestido con un cobaltato de litio representado por una fórmula empírica de LiCoO_2 como un revestimiento gradiente o un revestimiento a puntos donde:

x3 es mayor de 0,05 y menor de 1,2;

z3 es mayor de 0 y menor de 0,5; y

M' es al menos un miembro del grupo constituido por cobalto, manganeso, aluminio, boro, titanio, magnesio, calcio y estroncio; y

- ii) una espinela de manganato representado por una fórmula empírica de $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ donde x7 e y7 son cada uno de ellos independientemente igual a o mayor de 0,0 e igual o menor de 1,0; y z7 es igual o mayor de 3,9 e igual o menor de 4,2;

en el que la batería de iones de litio tiene una capacidad mayor de aproximadamente 3,0 Ah/celda; o

- a3) formar un material de cátodo activo incluyendo una mezcla que incluye a manganato de litio representado por una fórmula empírica de LiMn_2O_4 y un cobaltato de litio representado por una fórmula empírica de LiCoO_2 , en el que la relación de peso LiMn_2O_4 : LiCoO_2 es 30 : 70; y en el que la batería de iones de litio tiene una capacidad mayor de aproximadamente 3,0 Ah/celda;

- b) formar un electrodo del cátodo con el material de cátodo activo de a1), a2) o a3); y
- c) formar un electrodo de ánodo en contacto eléctrico con el cátodo mediante un electrolito, formando por lo tanto la batería de iones de litio.

14. El procedimiento de formación de una batería de iones de litio de la reivindicación 13, en el que x2 es o bien:

a) igual a o mayor de 0,05 e igual o menor de 0,2; o

b) igual a o mayor de 0,00 e igual o menor de 0,1.

15. Un paquete de batería que comprende una pluralidad de celdas, en el que cada una de las celdas incluye un material de cátodo activo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y en dicho caso opcionalmente: (a) en el que el capacidad de las celdas es igual o mayor de aproximadamente 3,3 Ah/celda; o (b) en el que la impedancia interna de las celdas es menos de aproximadamente 50 miliohmios; o (c) en el que el celdas están en serie y ninguna de las celdas está conectada en paralelo.

16. Un sistema que comprende:

- a) un dispositivo electrónico portátil; y
- b) un paquete de batería que incluye una pluralidad de celdas, estando cada una de las celdas conectadas entre sí, en el que cada una de las celdas incluye un material de cátodo activo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y en dicho caso opcionalmente en el que el dispositivo portátil electrónico se selecciona entre el grupo constituido por un ordenador portátil, una herramienta eléctrica, PDA, un teléfono móvil, y un vehículo eléctrico híbrido.

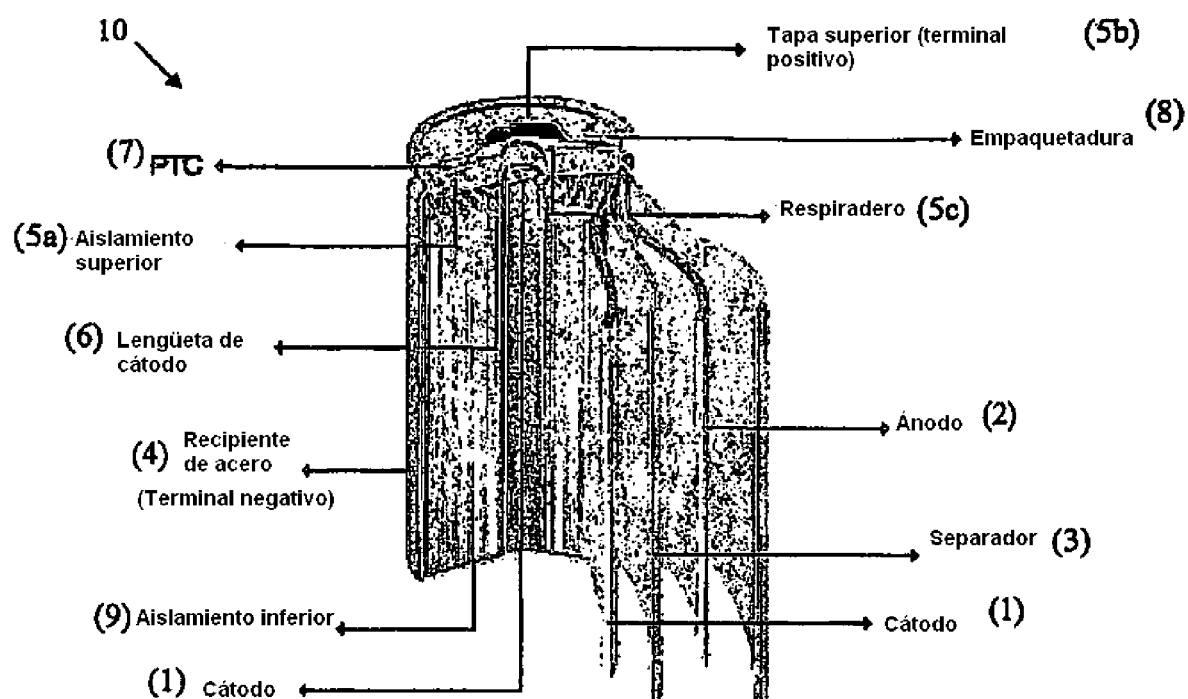


FIG. 1

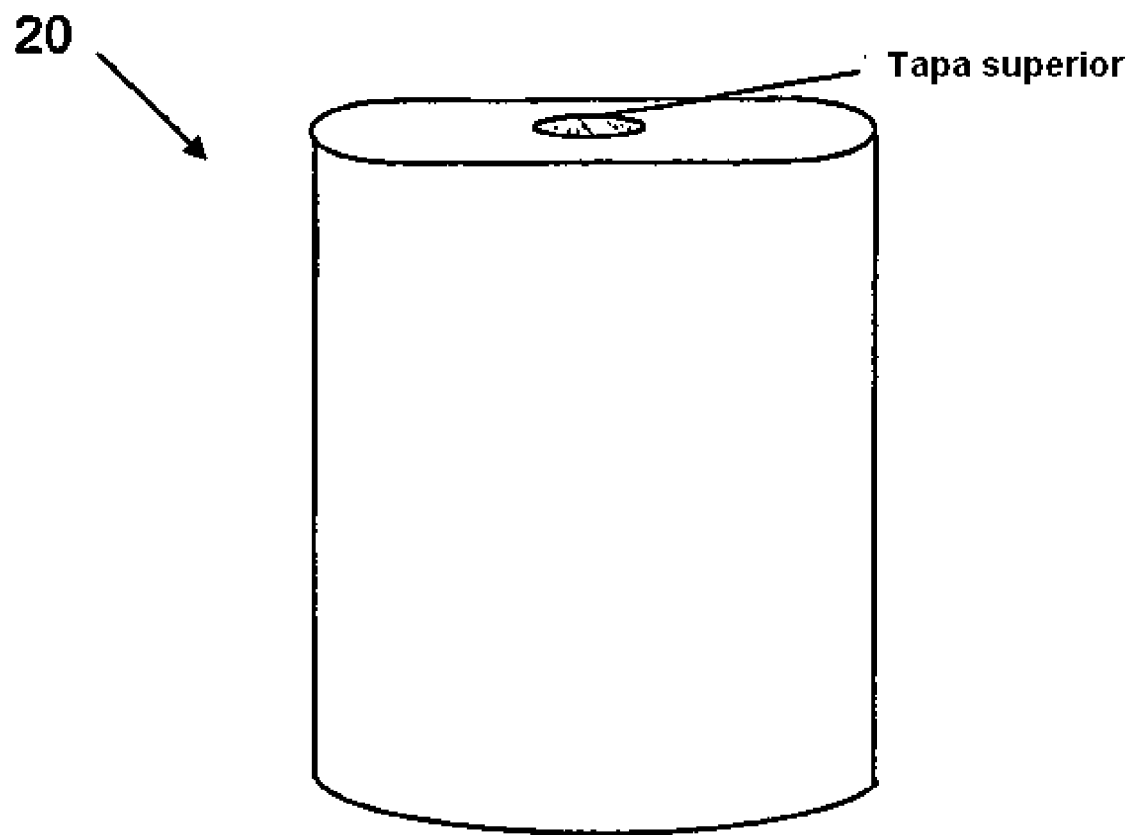


FIG. 2

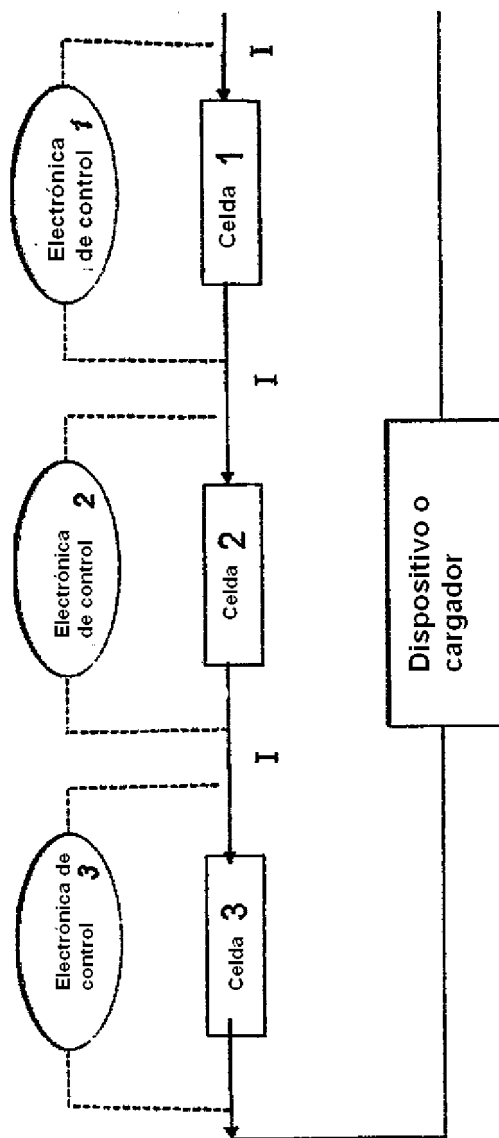


FIG. 3

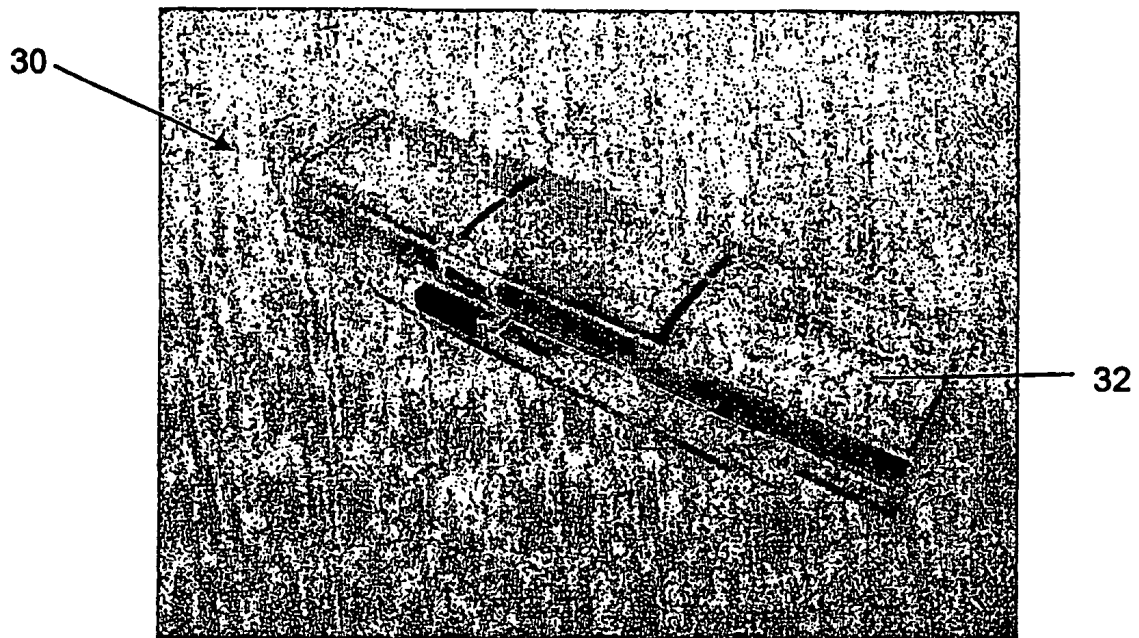
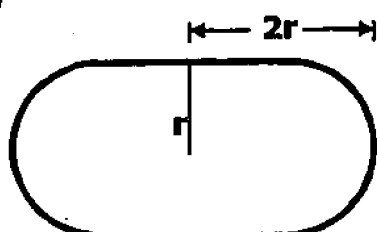


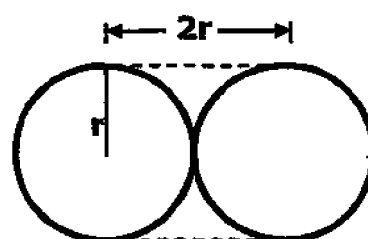
FIG. 4

(a)



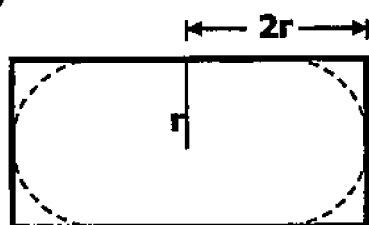
$$\begin{aligned}\text{Espacio de celda usado} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \text{Espacio total} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \% \text{ de utilización} &= 100,0\%\end{aligned}$$

(b)



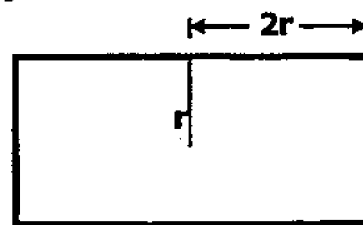
$$\begin{aligned}\text{Espacio de celda usado} &= 2\pi r^2 \\ \text{Espacio total} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \% \text{ de utilización} &= (2\pi)/(\pi + 4) \\ &= 88,0\%\end{aligned}$$

(c)



$$\begin{aligned}\text{Espacio de celda usado} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \text{Espacio total} &= 8r^2 \\ \% \text{ de utilización} &= (\pi + 4) / 8 \\ &= 89,3\%\end{aligned}$$

(d)



$$\begin{aligned}\text{Espacio de celda usado} &= 8r^2 \\ \text{Espacio total} &= 8r^2 \\ \% \text{ de utilización} &= 100,0\%\end{aligned}$$

FIGs. 5(a)-5(d)

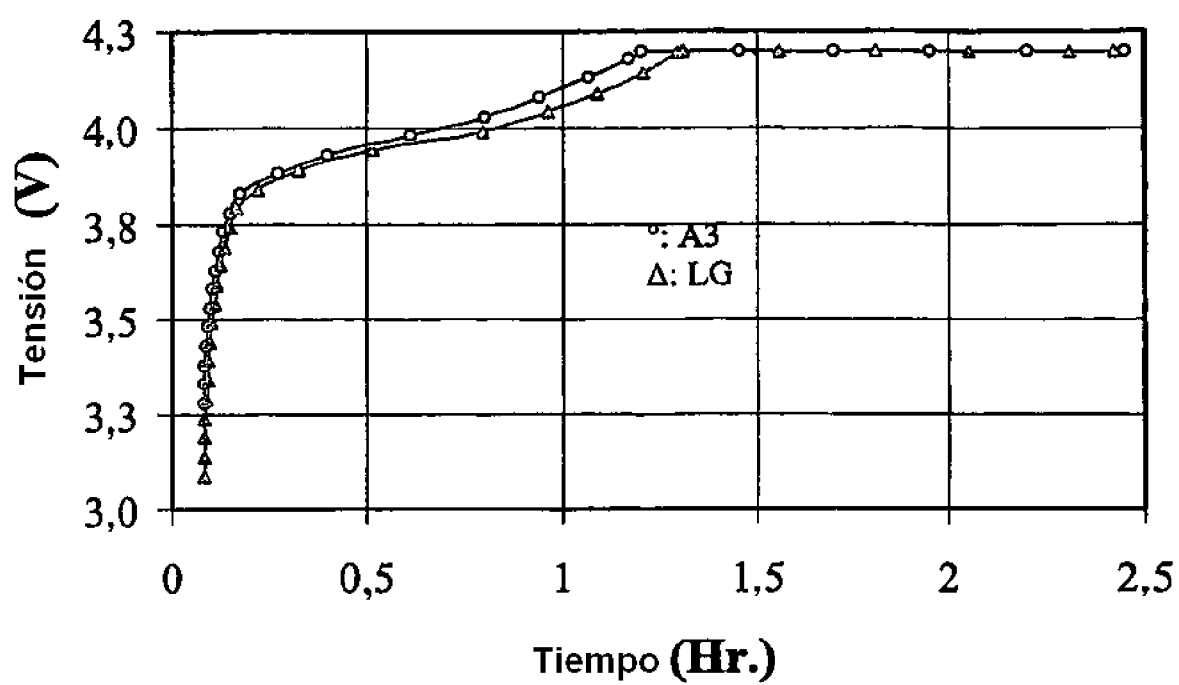


FIG. 6

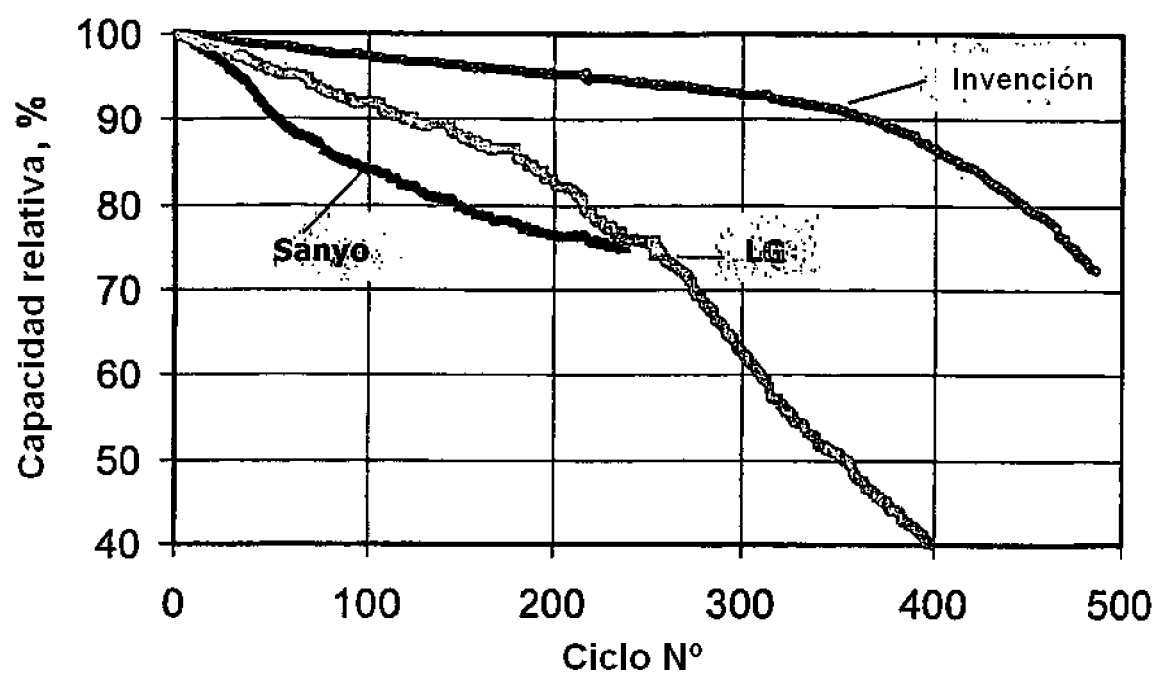


FIG. 7

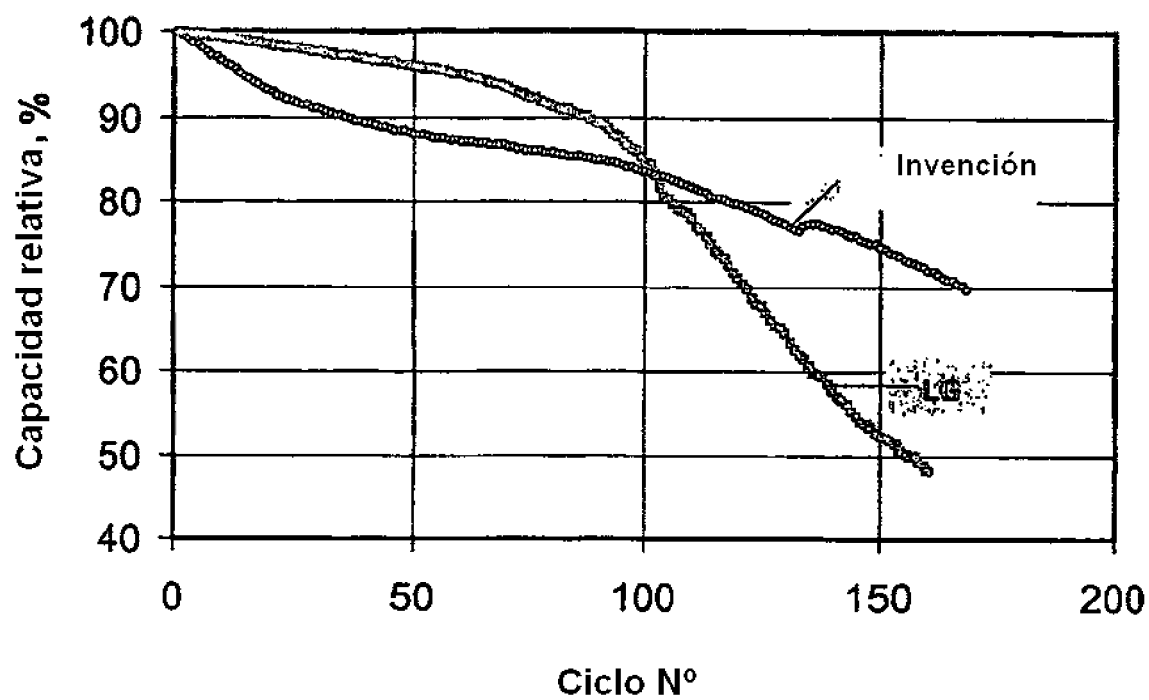


FIG. 8

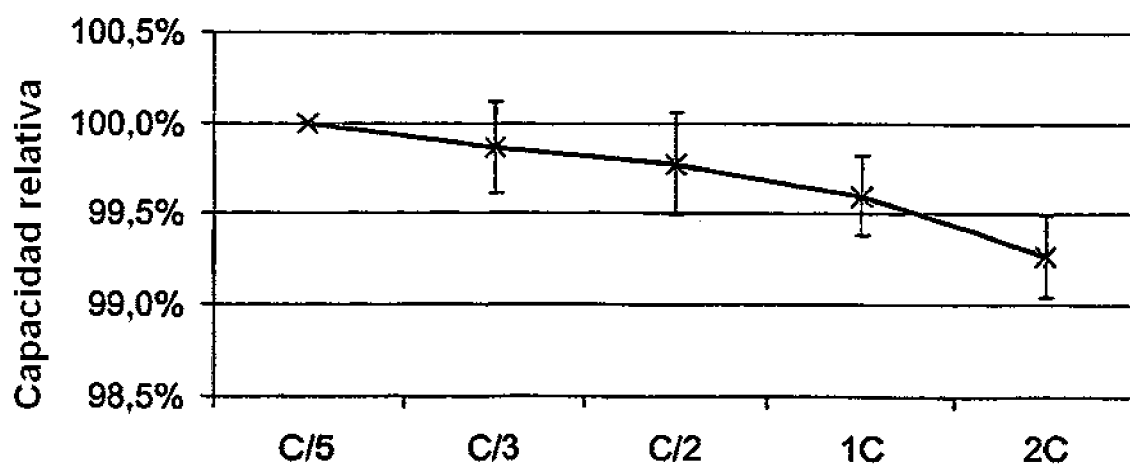


FIG. 9