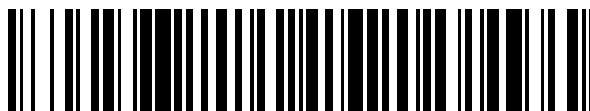


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 932 152**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2019** **PCT/CN2019/120547**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2020** **WO20134777**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2019** **E 19904932 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2022** **EP 3796432**

54 Título: **Material de reposición de litio para electrodos positivos y método de preparación y uso del mismo**

30 Prioridad:

26.12.2018 CN 201811605592

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.01.2023

73 Titular/es:

CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED (100.0%)
No. 2, Xingang Road, Zhangwan Town, Jiaocheng District
Ningde, Fujian 352100, CN

72 Inventor/es:

WANG, FAN;
LIU, XIAOMEI;
ZHENG, XIANFENG y
WANG, GUOBAO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 932 152 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material de reposición de litio para electrodos positivos y método de preparación y uso del mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo electroquímico y, en particular, a un material de reposición de litio para electrodos positivos, método de preparación y usos del mismo.

Antecedentes

Las baterías de iones de litio se han aplicado ampliamente en campos tales como fuentes de alimentación portátiles, vehículos eléctricos y vehículos aéreos no tripulados. Sin embargo, actualmente la densidad de energía y el ciclo de vida de las baterías de iones de litio han llegado a un cuello de botella, y la necesidad de desarrollar baterías de iones de litio de densidades de energía más altas es urgente.

Durante una carga inicial de una batería de iones de litio, una película de interfase de electrolito sólido (SEI) formada en la superficie de un electrodo negativo consume una gran cantidad de litio activo, lo que reduce el litio reciclable y reduce la primera eficiencia coulombica y la capacidad de la batería. Especialmente para un material de electrodo negativo de alta capacidad específica, tal como aleación de silicio, óxido de silicio, estaño, óxido de estaño, óxido de titanio, el consumo de litio activo es mayor, lo que reduce significativamente la densidad de energía de la batería.

Compendio

En vista de las desventajas de la técnica anterior descrita anteriormente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un material de recarga de litio de electrodo positivo y un método de preparación y usos del mismo para resolver problemas de la técnica anterior. El estado de la técnica relevante se describe en los documentos JP 2011 210609 A y JP 2006 066081 A.

Para lograr el objetivo anterior y otros objetivos relevantes, un aspecto de la presente invención proporciona un material de reposición de litio de electrodo positivo, que incluye un primer compuesto que contiene litio. El primer compuesto que contiene litio se selecciona de uno o más compuestos cuya fórmula química se indica mediante la Fórmula I:



en donde, A se selecciona de C, N, O, P o S, $0 < x$, $y \leq 3$, y los compuestos indicados por la Fórmula I no son Li_2O ; y una capa externa del material de reposición de litio de electrodo positivo incluye un segundo compuesto que contiene litio, y la actividad de reacción con agua del segundo compuesto que contiene litio es menor que la del primer compuesto que contiene litio.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una placa de electrodo positivo, que incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de sustancia activa de electrodo positivo situada en el colector de corriente de electrodo positivo. La capa de sustancia activa de electrodo positivo incluye una sustancia activa de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y el material de reposición de litio de electrodo positivo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería de iones de litio que incluye la placa de electrodos positivos.

En comparación con el estado de la técnica, la presente invención logra los siguientes efectos beneficiosos:

El material de reposición de litio de electrodo positivo proporcionado en la presente invención puede prevenir eficazmente un fenómeno de gelificación en un proceso de preparación de suspensión, y también puede ralentizar la inactivación del material de reposición de litio causada por una reacción entre la placa del electrodo con la humedad y el dióxido de carbono presentes en el aire durante el almacenamiento de la placa de electrodos, lo que aumenta significativamente la capacidad de fabricación de las baterías de iones de litio reabastecidas con litio y mejora la densidad de energía y el rendimiento electroquímico de las baterías de iones de litio.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático de una imagen SEM de un material de reposición de litio de electrodo positivo preparado de acuerdo con la Realización 1 de la presente invención; y

La Figura 2 es un diagrama esquemático de una imagen SEM de un material de reposición de litio de electrodo positivo preparado de acuerdo con la Realización 1 de la presente invención.

Descripción de realizaciones

A continuación, se describe con detalle una batería de iones de litio y un método de preparación de la misma según la presente invención.

Un primer aspecto de la presente invención proporciona un material de reposición de litio de electrodo positivo, que incluye un primer compuesto que contiene litio. El primer compuesto que contiene litio se selecciona de uno o más compuestos cuya fórmula química se indica mediante la Fórmula I:



Fórmula I

5 en donde, A se selecciona de C, N, O, P o S, $0 < x$, $y \leq 3$, y los compuestos indicados por la Fórmula I no son Li_2O ; y

una capa externa del material de reposición de litio de electrodo positivo incluye un segundo compuesto que contiene litio, y la actividad de reacción con agua del segundo compuesto que contiene litio es menor que la del primer compuesto que contiene litio. Para resolver los problemas de una primera eficiencia coulombica baja y una capacidad de batería reducida de una batería, la recarga previa de un electrodo positivo o negativo de la batería con litio es un método eficaz. Sin embargo, los ensayos e investigaciones reales muestran que los compuestos que contienen litio, tales como Li_3N , Li_2O_2 y Li_2C_2 tienen una capacidad muy alta y un voltaje de descomposición apropiado, pero dichos compuestos que contienen litio son relativamente activos y es muy probable que reaccionen con H_2O para formar LiOH . La mayoría de los aglutinantes utilizados en un electrodo positivo de una batería de iones de litio son aglutinantes de polímeros a base de poliolefina que contienen flúor. Dichos aglutinantes son vulnerables a los ataques de grupos alcalinos y reacciones de reticulación que hacen que una suspensión se gelifique. Por lo tanto, cuando un compuesto que contiene litio tal como Li_3N , Li_2O_2 y Li_2C_2 se utiliza como sustancia de reposición de litio en la preparación de una placa de electrodo positivo, el compuesto reacciona con el aglutinante para formar un gel en poco tiempo, lo que limita la aplicación práctica del material de reposición de litio. Por el contrario, en la presente invención, el material de reposición de litio de electrodo positivo cuya capa exterior incluye el segundo compuesto que contiene litio se usa para evitar eficazmente que el material de reposición de litio relativamente activo reaccione con el exterior. Además, el material de reposición de litio con electrodo positivo tratado en la superficie también puede ralentizar la inactivación causada por una reacción entre el material de reposición de litio relativamente activo y el agua en la preparación, el almacenamiento y otros procesos de la placa de electrodos.

En el material de reposición de litio de electrodo positivo proporcionado en la presente invención, el primer compuesto que contiene litio generalmente contiene un contenido de litio relativamente alto y tiene un voltaje de descomposición apropiado, lo que ayuda a aumentar la densidad de energía de la batería. Por ejemplo, el contenido de litio del primer compuesto que contiene litio es generalmente 25%~60%, 25%~30%, 30%~40%, 40%~50% o 50%~60%, y un voltaje de descomposición teórica del primer compuesto que contiene litio es generalmente 1~4 V, 1~2 V, 2~3 V o 3~4 V. Para otro ejemplo, el primer compuesto que contiene litio puede ser, pero sin limitación, uno o más de los compuestos indicados por la Fórmula I. Más específicamente, el primer compuesto que contiene litio puede ser, pero sin limitación, uno o más de LiN_3 , Li_2O_2 , o Li_2C_2 . El porcentaje de masa del primer compuesto que contiene litio puede ser del 70% al 99%, del 70% al 75%, del 75% al 80%, del 80% al 85%, del 85% al 90%, del 90% al 92%, del 92%~94%, 94%~96%, 96%~98%, o 98%~99%, a modo de ejemplo, 90%~98%. El contenido del primer compuesto que contiene litio en el material de reposición de litio de electrodo positivo puede medirse cuantitativamente mediante análisis de difracción de rayos X (XRD), plasma acoplado inductivamente (ICP) o similares. El porcentaje en masa del primer compuesto que contiene litio, si es demasiado bajo, es generalmente adverso para mejorar la densidad de energía de una celda de batería y también aumenta significativamente la resistencia interna de la celda de batería.

En el material de reposición de litio de electrodo positivo proporcionado en la presente invención, el segundo compuesto que contiene litio puede ser un material inerte con respecto al agua. El material inerte con respecto al agua significa específicamente una sustancia que es menos activa al reaccionar con el agua en condiciones ambientales de almacenamiento, producción, operación de batería y otros procesos (por ejemplo, exposición al aire; para otro ejemplo, en un sistema dispersivo que no requiere un control estricto del contenido de agua) con respecto al primer compuesto que contiene litio, por ejemplo, significa una sustancia que probablemente no absorba la humedad y que básicamente no reacciona químicamente con el agua. El segundo compuesto que contiene litio es generalmente más estable químicamente, con una actividad de reacción generalmente más baja que la del primer compuesto que contiene litio cuando reacciona con H_2O . Además, el segundo compuesto que contiene litio generalmente también tiene una capacidad de litio relativamente alta, de modo que todo el material de reposición de litio del electrodo positivo es altamente eficiente en la reposición de litio. Sin embargo, debido a su potencial y/o capacidad de oxidación, el efecto de reposición de litio del mismo está generalmente limitado en contraste con el primer compuesto que contiene litio. La capa exterior del material de reposición de litio de electrodo positivo puede incluir el segundo compuesto que contiene litio. El segundo compuesto que contiene litio puede ser, pero sin limitación, uno o más de Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , Li_2O , Li_2SO_4 , un sulfito de litio, un oxalato de litio o un ascorbato de litio. El segundo compuesto que contiene litio puede formarse por reacción del primer compuesto que contiene litio. El método de reacción anterior es conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el primer compuesto que contiene litio puede exponerse a un acondicionamiento con ácido y/o CO_2 para formar el segundo compuesto que contiene litio sobre la superficie del primer compuesto que contiene litio.

El porcentaje en masa del segundo compuesto que contiene litio en el material de reposición de litio de electrodo positivo proporcionado en la presente invención puede ser 1~30%, 1~5%, 5~10%, 10~15%, 15~20%, 20~25%, o 25~30%, a modo de ejemplo, 2~10%. El contenido del segundo compuesto que contiene litio en el material de reposición de litio de electrodo positivo puede medirse cuantitativamente mediante XRD, ICP o similares. El porcentaje en masa del segundo compuesto que contiene litio, si es demasiado alto, es generalmente adverso para mejorar la

densidad de energía de la celda de la batería y también aumenta significativamente la resistencia interna de la celda de la batería. El porcentaje en masa del segundo compuesto que contiene litio, si es demasiado bajo, no puede proteger completamente el primer compuesto que contiene litio que es relativamente activo en la capa interna.

En el material de reposición de litio de electrodo positivo proporcionado en la presente invención, la capa externa del material de reposición de litio de electrodo positivo generalmente significa una parte cuyo espesor es de 0,5~100 nm, 0,5~1 nm, 1~2 nm, 2~5 nm, 5~10 nm, 10~20 nm, 20~30 nm, 30~50 nm, 50~70 nm o 70~100 nm, por ejemplo 2~50 nm, en la superficie del material de reposición del electrodo positivo. El espesor de la capa exterior del material de reposición de litio de electrodo positivo puede representarse mediante métodos de mapeo de elementos tales como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) o microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM). El espesor de una capa externa inerte, si es demasiado alto, es generalmente adverso para mejorar la densidad de energía de la celda de la batería y también aumenta significativamente la resistencia interna de la celda de la batería. El espesor de la capa externa inerte, si es demasiado bajo, no puede proteger completamente el primer compuesto que contiene litio que es relativamente activo en la capa interna.

En el material de reposición de litio de electrodo positivo proporcionado en la presente invención, el intervalo de distribución del diámetro de partícula del material de reposición de litio de electrodo positivo puede ser de 0,05~10 μm , 0,05~0,1 μm , 0,1~0,2 μm , 0,2~0,3 μm , 0,3~0,5 μm , 0,5~1 μm , 1~2 μm , 2~3 μm , 3~4 μm , 4~6 μm , 6~8 μm , o 8~10 μm , por ejemplo 0,1~6 μm , deseablemente 0,2~4 μm . Cuando su tamaño es cada vez más pequeño, el material de reposición de litio positivo es cada vez más activo y es más probable que reaccione con la humedad, un aglutinante y un disolvente en el medio ambiente para acelerar la gelificación de la suspensión. Sin embargo, el material de reposición de litio de partículas grandes se caracteriza por una mala cinética y, por lo tanto, una menor eficiencia de litio. Por lo tanto, el tamaño de partícula del material de reposición de litio debe ser moderado, por ejemplo, 0,1 ~ 6 μm . Al reponer litio para materiales de electrodos positivos comunes, el tamaño de partícula de un sistema de fosfato de hierro y litio es pequeño mientras que el tamaño de partícula de un sistema ternario o de óxido de manganato de litio o similar es grande. Por lo tanto, para adaptarse mejor al tamaño de las partículas activas del electrodo positivo, el diámetro de partícula del material de reposición de litio es deseablemente de 0,2 a 4 μm . Esto no solo mejora la estabilidad de la suspensión, sino que también ayuda a mejorar la eficiencia del litio del material de reposición de litio y mejora aún más la densidad de energía y el rendimiento electroquímico de la batería.

Un segundo aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar el material de reposición de litio de electrodo positivo según el primer aspecto de la presente invención. El método incluye: proporcionar partículas de un primer compuesto que contiene litio; y formar un segundo compuesto que contiene litio sobre una superficie de las partículas del primer compuesto que contiene litio. El experto en la técnica puede seleccionar un método apropiado para formar el segundo compuesto que contiene litio sobre la superficie de las partículas del primer compuesto que contiene litio, para proporcionar el material de reposición de litio de electrodo positivo que se necesita preparar. Por ejemplo, el primer compuesto que contiene litio puede someterse a un acondicionamiento con ácido y/o CO_2 para formar un segundo compuesto que contiene litio sobre la superficie, para formar una capa exterior que es del material de reposición de litio positivo y que incluye el segundo compuesto que contiene litio. Más específicamente, una cantidad apropiada de CO_2 se conduce a través de un disolvente orgánico en el que se dispersa el primer compuesto que contiene litio, y se agrega un ácido de una concentración específica (tal como ácido sulfúrico y ácido fosfórico) para formar un segundo compuesto que contiene litio sobre la superficie del mismo, de modo que se forme una capa exterior del material de reposición de litio de electrodo positivo que incluye el segundo compuesto que contiene litio.

Un tercer aspecto de la presente invención describe usos del material de reposición de litio de electrodo positivo según el primer aspecto de la presente invención en la preparación de una placa de electrodo positivo de una batería de iones de litio (secundaria) y/o en la preparación de una batería de iones de litio (secundaria). El material de reposición de litio del electrodo positivo se puede ubicar en la capa de sustancia activa del electrodo positivo de la placa del electrodo positivo, y luego ensamblarse para preparar una batería. Por ejemplo, el material de reposición de litio de electrodo positivo puede mezclarse con un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y similares de modo que estén disponibles para preparar la capa de sustancia activa positiva. El material de reposición de litio de electrodo positivo también se puede mezclar con un aglutinante y un agente conductor para preparar una capa de material de reposición de litio. La capa de material de reposición de litio se dispone entre la placa de electrodo positivo y una capa de material de electrodo positivo, o se dispone sobre una superficie de la capa de material de electrodo positivo, para ensamblarse posteriormente para preparar una batería.

Un cuarto aspecto de la presente invención proporciona una placa de electrodo positivo, que incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de sustancia activa de electrodo positivo situada en el colector de corriente de electrodo positivo. La capa de sustancia activa de electrodo positivo incluye una sustancia activa de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y el material de reposición de litio de electrodo positivo según el primer aspecto de la presente invención. Durante la preparación y el almacenamiento de un electrodo, el material de reposición de litio del electrodo positivo puede reducir la actividad de reacción con el agua, de modo que la batería se pueda reponer de manera efectiva con litio después de que se forme una capa de sustancia activa del electrodo positivo. Un experto en la técnica puede elegir un método apropiado para preparar la placa de electrodo positivo. Por ejemplo, el método puede incluir las siguientes etapas: mezclar una sustancia activa de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y el material de reposición de litio de electrodo positivo de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, y revestir un colector de corriente de electrodo positivo con la mezcla.

En la placa de electrodo positivo proporcionada en la presente invención, el aglutinante generalmente incluye un aglutinante a base de poliolefina que contiene flúor. El aglutinante a base de poliolefina que contiene flúor puede ser, entre otros, un fluoruro de polivinilideno (PVDF) o un copolímero de fluoruro de vinilideno, o un compuesto modificado (por ejemplo, ácido carboxílico modificado, ácido acrílico, acrilonitrilo, éster acrílico o acrilamida) derivado del mismo.

5 Un experto en la técnica puede ajustar el contenido del aglutinante en la capa de sustancia activa del electrodo positivo de acuerdo con parámetros tales como la fuerza de unión de la placa del electrodo positivo, la resistencia de la placa del electrodo y el rendimiento de procesamiento de la placa del electrodo. Por ejemplo, un porcentaje en masa del aglutinante en la capa de sustancia activa del electrodo positivo puede ser del 0,5%~5%, 0,5%~1%, 1%~2%, 2%~3%, 3%~4% o 4%~5%.

10 En la placa de electrodo positivo proporcionada en la presente invención, el porcentaje en masa del material de reposición de litio del electrodo positivo en la capa de sustancia activa del electrodo positivo puede ser del 0,2%~10%, 0,2%~0,5%, 0,5%~1%, 1%~2%, 2%~4%, 4%~6%, 6%~8% o 8%~10%. Un experto en la técnica puede ajustar apropiadamente el contenido del material de reposición de litio positivo en la placa de electrodo positivo de acuerdo con las funciones prácticas de una celda de batería. Generalmente, al aumentar el porcentaje en masa del material de reposición de litio, se incrementa el contenido de litio activo disponible en la celda de la batería y se mejora el ciclo de vida de la celda de la batería.

En la placa de electrodo positivo proporcionada en la presente invención, la sustancia activa de electrodo positivo puede ser cualquiera de varias sustancias activas de electrodo positivo aplicables a una batería de iones de litio (secundaria) en este campo. Por ejemplo, la sustancia activa de electrodo positivo puede ser, pero sin limitación, una o más de una sustancia activa de electrodo positivo en capas, un material activo de electrodo positivo de tipo espinela, un material activo de electrodo positivo de tipo olivino o un sulfuro de metal. Más específicamente, la sustancia activa positiva puede ser, pero sin limitación, uno o más compuestos indicados por la fórmula química $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-b}\text{N}_b$ (en donde $0,95 \leq a \leq 1,2$, $x > 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$, $x + y + z = 1$, $0 \leq b \leq 1$, M se selecciona de uno o más de Mn o Al, N se selecciona de uno o más de F, P o S). La sustancia activa del electrodo positivo también puede ser, pero sin limitación, uno o más de LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiVO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoMnO_4 , $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiFePO_4 , LiNiPO_4 , LiCoFSO_4 , CuS_2 , FeS_2 , MoS_2 , NiS o TiS_2 . El material del electrodo positivo también puede modificarse. El método para modificar el material del electrodo positivo es conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el material del electrodo positivo puede modificarse mediante revestimiento, dopaje o similares. Los materiales utilizados para la modificación pueden ser, entre otros, uno o más de Al, B, P, Zr, Si, Ti, Ge, Sn, Mg, Ce o W. El peso de la sustancia activa positiva puede ser del 80%~99%, 90%~97%, 80%~85%, 85%~90%, 90%~95%, 95%~97% o 97%~99% de la masa total de la capa de sustancia activa del electrodo positivo. Un experto en la técnica puede ajustar el contenido de la sustancia activa del electrodo positivo de acuerdo con el uso real de la celda de la batería. En general, con un porcentaje en masa más alto de la sustancia activa del electrodo positivo, el porcentaje en masa del material de reposición de litio es naturalmente más bajo, la densidad de energía de la celda de la batería es más alta y la mejora del ciclo de vida se ve afectada en cierta medida. Por el contrario, con un porcentaje en masa más bajo de la sustancia activa del electrodo positivo, el porcentaje en masa del material de reposición de litio aumenta correspondientemente, la densidad de energía de la celda de la batería disminuye en cierta medida y, en consecuencia, se impulsa la mejora del ciclo de vida.

En la placa de electrodo positivo proporcionada en la presente invención, el agente conductor puede ser cualquiera de varios agentes conductores aplicables a una batería de iones de litio (secundaria) en este campo. Por ejemplo, el agente conductor puede ser, pero sin limitación, uno o más de negro de acetileno, negro de carbono conductor, fibra de carbono cultivada en vapor (VGCF) o negro de Ketjen. El peso del agente conductor puede ser del 0,1%~5%, 0,2%~3%, 0,5%~2%, 0,1%~0,2%, 0,2%~0,3%, 0,3%~0,5%, 0,5%~1%, 1%~2%, 2%~3%, 3%~4% o 4%~5% de la masa total de la capa de sustancia activa del electrodo positivo. El peso del agente conductor en la sustancia activa del electrodo positivo afecta principalmente a la resistencia interna y la densidad de energía de la celda de la batería. Generalmente, con un mayor porcentaje en masa del agente conductor, el porcentaje en masa de la sustancia activa del electrodo positivo y el material de reposición de litio disminuye, la resistencia de la placa del electrodo es menor y la densidad de energía de la celda de la batería disminuye hasta cierto punto. Por el contrario, con un porcentaje de masa más bajo del agente conductor, aumenta el porcentaje en masa de la sustancia activa del electrodo positivo y el material de reposición de litio, la resistencia de la placa del electrodo es mayor y la densidad de energía de la celda de la batería aumenta hasta cierto punto.

En la placa de electrodo positivo proporcionada en la presente invención, el colector de corriente de electrodo positivo generalmente puede ser un laminado. El colector de corriente de electrodo positivo es generalmente una estructura o parte que puede recoger corriente. El colector de corriente de electrodo positivo puede ser cualquiera de varios materiales adecuados para su uso como colector de corriente de electrodo positivo de una batería de iones de litio en este campo. Por ejemplo, el colector de corriente del electrodo positivo puede ser, pero sin limitación, una lámina metálica. Más específicamente, el colector de corriente de electrodo positivo puede ser, pero sin limitación, una lámina de cobre o una lámina de aluminio.

Un quinto aspecto de la presente invención proporciona una batería de iones de litio (secundaria) que incluye la placa de electrodo positivo según el cuarto aspecto de la presente invención. La batería de iones de litio puede incluir además otras partes aplicables a una batería de iones de litio, por ejemplo, una placa de electrodo negativo, un separador, una solución electrolítica, un electrodo externo, una lengüeta y una carcasa de empaquetado. El método de preparación

de la batería de iones de litio es conocido por el experto en la técnica. Por ejemplo, la placa de electrodos positivos, el separador y la placa de electrodos negativos pueden ser cada uno un laminado, de modo que sean adecuados para ser apilados secuencialmente después de ser cortados a un tamaño objetivo. El laminado puede enrollarse adicionalmente a un tamaño objetivo para formar una celda de batería, y puede combinarse adicionalmente con la solución electrolítica para formar una batería de iones de litio. El tipo específico de la batería de iones de litio no está limitado, por ejemplo, puede ser, entre otros, una batería cilíndrica, una batería de carcasa de aluminio o una batería de tipo bolsa.

En la batería de iones de litio proporcionada en la presente invención, la placa de electrodo negativo incluye generalmente un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de sustancia activa de electrodo negativo situada sobre una superficie del colector de corriente de electrodo negativo. La capa de sustancia activa de electrodo negativo generalmente incluye una sustancia activa de electrodo negativo. La sustancia activa del electrodo negativo puede ser cualquiera de varios materiales adecuados para servir como sustancia activa del electrodo negativo de una batería de iones de litio en este campo, por ejemplo, puede ser, entre otros, uno o más de grafito, carbono blando, carbono duro, fibra de carbono, microesferas de mesocarbono, material a base de silicio, material a base de estaño, óxido de titanato de litio u otros metales que pueden combinarse con el litio en una aleación. El grafito se puede seleccionar de uno o más de grafito artificial, grafito natural o grafito modificado. El material basado en silicio se puede seleccionar de uno o más de silicio elemental, un compuesto de silicio-oxígeno, un compuesto de silicio-carbono o una aleación de silicio. El material basado en estaño se puede seleccionar de uno o más de estaño elemental, un compuesto de óxido de estaño o una aleación de estaño. El colector de corriente del electrodo negativo es generalmente una estructura o parte que recoge corriente. El colector de corriente de electrodo negativo puede ser cualquiera de varios materiales adecuados para su uso como colector de corriente de electrodo negativo de una batería de iones de litio en este campo. Por ejemplo, el colector de corriente del electrodo negativo puede ser, pero sin limitación, una lámina metálica. Más específicamente, el colector de corriente del electrodo negativo puede ser, pero sin limitación, una lámina de cobre.

En la batería de iones de litio proporcionada en la presente invención, el separador puede ser cualquiera de varios materiales adecuados para usar como separador de una batería de iones de litio en este campo. Por ejemplo, el separador puede ser, pero sin limitación, uno o más de polietileno, polipropileno, fluoruro de polivinilideno, fibra de aramida, tereftalato de polietileno, politetrafluoroetileno, poliácridonitrilo, poliimida, poliamida, poliéster o fibra natural. La solución electrolítica puede ser cualquiera de varias soluciones electrolíticas aplicables a una batería de iones de litio en este campo. Por ejemplo, la solución electrolítica generalmente incluye un electrolito y un solvente. El electrolito generalmente puede incluir una sal de litio y similares. Más específicamente, la sal de litio puede ser una sal de litio inorgánica y/o una sal de litio orgánica, o similares. Específicamente, la sal de litio puede ser, pero sin limitación, uno o más de hexafluorofosfato de litio, tetrafluoroborato de litio, perclorato de litio, hexafluoroarsenato de litio, tetrafluorooxalato de fosfato de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{RF})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{RF})$, bis(trifluorometanosulfonimida), bis(fluorosulfonil)imida de litio, bisoxalato de litio o difluorooxalato de litio. Para otro ejemplo, la concentración de la solución electrolítica puede ser de 0,5 M~1,5 M. El disolvente puede ser cualquiera de varios disolventes aplicables a la solución electrolítica de la batería de iones de litio en este campo. El disolvente de la solución electrolítica es generalmente un disolvente no acuoso, por ejemplo, un disolvente orgánico. Específicamente, el disolvente puede ser, pero sin limitación, uno o más de carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de penteno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de metilo y etilo, formato de metilo, formato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de propilo, butirato de etilo, propionato de etilo, butirato de propilo, carbonato de vinileno, sulfito de vinilo, sulfito de propileno, γ -butirolactona, tetrahidrofurano o un derivado halogenado de los mismos.

A continuación, se describe la implementación de la presente invención con referencia a realizaciones específicas. Un experto en la técnica puede comprender fácilmente otras ventajas y efectos de la presente invención a partir del contenido divulgado en esta memoria descriptiva. La presente invención también puede implementarse o aplicarse de otras maneras diferentes. Desde una perspectiva de diferentes puntos de vista y aplicaciones, los detalles de esta memoria descriptiva pueden modificarse o cambiarse sin apartarse del espíritu de la presente invención.

Debe señalarse que, a menos que se especifique explícitamente lo contrario en este documento, los equipos o aparatos de proceso mencionados en las siguientes realizaciones son equipos o aparatos convencionales en la técnica.

Además, comprensiblemente, a menos que se especifique lo contrario en el presente documento, una combinación de una o más etapas del método mencionadas en la presente invención no impedirá que existan otros etapas del método antes o después de la combinación de etapas, ni impedirá que se inserten otras etapas del método entre las etapas mencionadas explícitamente. Además, comprensiblemente, a menos que se especifique lo contrario en este documento, una combinación o relación de conexión entre uno o más dispositivos/aparatos mencionados en este documento no impedirá que otros dispositivos/aparatos existan antes o después de los dispositivos/aparatos combinados, ni impedirá que se inserten otros dispositivos/aparatos entre dos dispositivos/aparatos mencionados explícitamente en este documento. Además, a menos que se especifique lo contrario, los números de referencia de las etapas del método están destinados únicamente a facilitar la identificación en lugar de limitar el orden de disposición de las etapas del método o a limitar el alcance de la aplicabilidad de la presente invención. Cualquier cambio o ajuste a la relación relativa entre los números de referencia estará dentro del ámbito de aplicabilidad de la presente invención en la medida en que no se realice ningún cambio sustancial en el contenido técnico de la misma.

En realizaciones específicas de la presente invención, se seleccionan materiales de Li_2O_2 , Li_2C_2 y Li_3N de diferentes especificaciones para preparar una suspensión de electrodo positivo que se utiliza como revestimiento para formar una placa de electrodo positivo y luego se ensambla una batería de iones de litio tipo bolsa y se somete a ensayo el rendimiento del ciclo de la batería con 1C/1C por debajo de 45 °C.

5 Realización 1

Preparación de una suspensión de electrodo positivo: (1) Dispersar Li_2O_2 en un carbonato de dietilo; e introducir un gas de CO_2 para preparar un material de reposición de litio con Li_2O_2 cuya superficie contiene 3% en peso de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}$, cuyo espesor es de aproximadamente 1 nm, y cuyo tamaño de partícula es de aproximadamente 0,2 μm . Para una imagen SEM de polvo del mismo, véase la Figura 1 y la Figura. 2. Disolver el material de reposición de litio con Li_2O_2 , LiFePO_4 como sustancia activa de electrodo positivo, Super P (carbono conductor, SP) como agente conductor y PVDF como aglutinante en un disolvente de N-metil-2-pirrolidona (NMP) en una relación en peso de 2:95:1,5:1,5, y agitación para obtener una suspensión homogénea.

Preparación de una celda de batería y una batería que se reponen con litio:

(2) Revestir homogéneamente una lámina de aluminio de un colector de corriente de electrodo positivo con la suspensión preparada en la etapa (1), con un peso del revestimiento de 0,02 g/cm²; y realizar calandrado en frío y corte longitudinal para obtener una placa de electrodo positivo que contiene Li_2O_2 .

(3) Disolver grafito artificial SP:CMC:SBR = 96,5:1:1:1,5 en agua para que sirva de suspensión de una capa de sustancia activa de electrodo negativo; revestir un colector de corriente de cobre con la capa de sustancia activa del electrodo negativo; y realizar calandrado en frío y corte longitudinal para obtener una placa de electrodo negativo.

(4) Enrollar la placa de electrodo positivo preparada en la etapa (2), la placa de electrodo negativo preparada en la etapa (3) y un separador realizado a partir de un material de polietileno de 10 μm de espesor para obtener una celda de batería de iones de litio.

(5) Empaquetar la celda de la batería de iones de litio para formar un paquete de batería e inyectar una solución electrolítica EC:EMC:DEC = 1:1:1 en el paquete, donde la solución electrolítica contiene hexafluorofosfato de litio cuya concentración es de 1 mol/L, 2 % en peso de VC y 3% en peso de PS; realizar un proceso de carga de formación, en el que Li_2O_2 libera litio activo en el electrodo negativo; y finalmente realizar la desgasificación, el sellado y la remodelación para obtener una batería de iones de litio cuyo electrodo positivo se repone con litio.

Realizaciones 2~6

Las etapas de preparación de una celda de batería y una batería en las realizaciones 2~6 son las mismas que en la Realización 1, excepto por un primer compuesto diferente que contiene litio, un segundo compuesto diferente que contiene litio, un espesor diferente de la capa exterior inerte, un diámetro de partícula diferente de un material de reposición de litio, y un contenido diferente del material de reposición de litio. Los parámetros específicos se muestran en la Tabla 1.

Realización comparativa 1

Las etapas de preparación de una celda de batería y una batería en la Realización comparativa 1 son las mismas que en la Realización 1, excepto que Li_2O_2 se usa directamente como material de reposición de litio sin contener un segundo compuesto que contiene litio o una capa externa inerte, y el diámetro de partícula del material de reposición de litio y el contenido del material de reposición de litio son diferentes. Los parámetros específicos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización 4	Realización 5	Realización 6	Realización comparativa 1
Li_xA_y	Li_2O_2	Li_3N	Li_2C_2	Li_2C_2	Li_2C_2	Li_2C_2	Li_2C_2
Tipo del segundo compuesto que contiene litio	Li_2CO_3	Li_2SO_3	oxalato de litio	Li_2O	Li_3PO_4	Li_2CO_3	-
Contenido del segundo compuesto que contiene litio (%)	1	5	10	15	8	8	-
Espesor de la capa exterior inerte (nm)	1	2	50	80	150	30	-
Tamaño del material de reposición de litio (μm)	0,2	0,2	4	2	10	2	2
Agglutinante	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF

Contenido del litio	0,5	0,5	20	10	5	5	5
Material de reposición (%)							

Se realiza un ensayo de rendimiento para determinar el tiempo de antigelificación de las suspensiones preparadas en las realizaciones 1~6 y la Realización comparativa 1 y para la batería obtenida. Los métodos de ensayo específicos son los siguientes:

5 Ensayo del tiempo anti-gel de las suspensiones:

Se coloca la suspensión preparada en la etapa (1) en cada realización y en la realización comparativa en un vaso de precipitados de 500 mL en un ambiente con una humedad de $1,0 \pm 0,2\%$; se toma nota del estado de la suspensión cada dos horas hasta que la suspensión se gelifica, en donde la gelificación significa que la viscosidad de la suspensión aumenta a 50.000 mPa por primera vez. El tiempo de antigelificación específico se muestra en la Tabla 2.

10 Ensayo de la resistencia interna de la celda de batería:

Se carga la batería de iones de litio, que se prepara en cada realización y en la realización comparativa, a 3,3 V después de la formación; se deja la batería en reposo durante 12 horas y se somete a ensayo la resistencia interna de la celda de la batería con un medidor de resistencia interna. Los resultados específicos se muestran en la Tabla 2.

Ensayo del rendimiento del ciclo de la celda de batería:

15 Se coloca la batería, que se prepara en cada realización y en la realización comparativa, en una cámara de ensayo de alta y baja temperatura; se somete a ensayo la batería a una temperatura constante de 25 °C; se realiza un ensayo de carga y descarga de tasa 1 C con un voltaje de 2,5 V ~ 3,65 V hasta que la capacidad de la celda de batería se agote al 80% de su capacidad inicial; y se toma nota del número de ciclos de la celda de batería. Los resultados específicos se muestran en la Tabla 2.

20 Tabla 2

	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización 4	Realización 5	Realización 6	Realización comparativa 1
Tiempo de antigelificación (h)	16	20	24	30	36	26	<1
Resistencia interna de la batería (mΩ)	0,36	0,37	0,40	0,42	0,44	0,38	-
Ciclo de vida	7.520	7.624	7.764	7.538	7.569	7.812	-

Como puede verse en la Tabla 2 anterior, en la Realización comparativa 1 la cual no incluye una capa inerte, la suspensión se gelifica en 1 hora. Por el contrario, el tiempo de antigelificación de la suspensión en las realizaciones 1~6 es mucho más largo que en la Realización comparativa 1. Evidentemente, la suspensión formada por el material de reposición de litio de electrodo positivo proporcionado en la presente invención puede mejorar eficazmente el fenómeno de gelificación que se produce después de que un material de reposición de litio relativamente activo entra en contacto con el agua. Además, la comparación de las realizaciones 1~6 muestra que el mayor espesor de la capa de revestimiento aumenta la resistencia interna de la batería hasta cierto punto. Por lo tanto, es necesario tener en cuenta tanto el rendimiento de procesamiento del material como la resistencia interna de la celda de batería y utilizar una capa de revestimiento de material de reposición de litio de un espesor adecuado. El ciclo de vida de la celda de batería depende principalmente del contenido del material de reposición de litio, y el rendimiento del ciclo de la celda de batería mejora con el aumento del contenido de material de reposición de litio.

Ensayo de una eficiencia de litio de aditivo:

35 La capacidad de carga de una celda de batería después de la formación se mide directamente mediante un dispositivo de medición.

La masa de sustancia activa de una celda de batería significa la masa de LiFePO_4 en la celda de batería.

Una capacidad específica por gramo de material activo después de la formación es una capacidad específica medida por gramo después de una carga inicial de una pila de botón. Un método de cálculo es: capacidad específica por gramo después de la carga inicial = capacidad después de la carga inicial/masa de material activo.

40 La masa del aditivo en la celda de batería significa una masa total de un aditivo de recarga de litio añadido a la celda de batería, que incluye el primer compuesto que contiene litio y el segundo compuesto que contiene litio.

litio.

Un método de cálculo de la pureza es: $\text{pureza} = \frac{\text{masa del primer compuesto que contiene litio}}{\text{masa total del material de reposición de litio}}$.

La capacidad específica por gramo de aditivo es un valor teórico y se calcula mediante: $\text{capacidad específica por gramo de aditivo} = (\text{número de moles de litio en 1 mol de aditivo} / \text{cantidad de sustancia aditiva}) \times 26,802 \text{ mAh/g}$.

- 5 Un método de cálculo de la eficiencia del litio del aditivo es: $\text{eficiencia del litio del aditivo} = \frac{(\text{capacidad de carga de la celda de la batería después de la formación} - \text{masa de sustancia activa de la celda de batería} \times \text{capacidad específica por gramo de material activo después de la formación})}{(\text{masa de aditivo en celda de batería} \times \text{pureza} \times \text{capacidad específica por gramo de aditivo})} \times 100\%$.

Los resultados específicos de los parámetros se muestran en la Tabla 3:

10

Tabla 3

	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización 4	Realización 5	Realización 6	Realización comparativa 1
Capacidad de carga de la celda de batería después de la formación (mAh)	2.151	2.219	4.815	3.366	2.801	2.804	2.785
Masa de sustancia activa de la celda de batería (g)	13,0	13,0	12,8	12,9	13,0	13,0	13,0
Capacidad específica por gramo de material activo después de la formación (mAh/g)	160	160	160	160	160	160	160
Masa de aditivo en la celda de batería (g)	0,07	0,07	2,66	1,33	0,67	0,67	0,67
Pureza	98,5%	94,5%	89,5%	84,5%	91,5%	91,5%	99,5%
Capacidad específica por gramo de aditivo (mAh/g)	1.165	2.297	1.307	1.307	1.307	1.307	1.307
Eficiencia de litio del aditivo	88,2%	93,1%	88,6%	88,1%	90,8%	91,2%	82,5%

Como se puede aprender del cálculo de la eficiencia del litio del material de reposición de litio, la eficiencia del litio del material de reposición de litio que contiene una capa de revestimiento es significativamente mayor que la del material de reposición de litio sin revestir. Esto se debe principalmente a que la actividad relativamente alta del material de recarga de litio sin revestir da lugar a una tasa de inactivación relativamente alta durante la producción de la celda de batería y, por lo tanto, reduce la eficiencia del litio.

15

En conclusión, la presente invención supera eficazmente varias desventajas de la técnica anterior y tiene un alto valor de comercialización.

Las realizaciones descritas anteriormente son solo una descripción ejemplarizante de los principios y efectos de la presente invención, pero no pretenden limitar la presente invención. Un experto en la técnica puede modificar o cambiar las realizaciones anteriores dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

20

REIVINDICACIONES

1. Un material de reposición de litio de electrodo positivo, que comprende un primer compuesto que contiene litio, en donde el primer compuesto que contiene litio se selecciona de uno o más compuestos cuya fórmula química se indica mediante la Fórmula I:

5
$$\text{Li}_x\text{A}_y$$
 Fórmula I
en donde, A se selecciona de C, N, O, P o S, $0 < x, y \leq 3$, y los compuestos indicados mediante la Fórmula I no son Li_2O ; y

una capa exterior del material de reposición de litio de electrodo positivo comprende un segundo compuesto que contiene litio, y la actividad de reacción con agua del segundo compuesto que contiene litio es menor que la del primer compuesto que contiene litio.

10 2. El material de reposición de litio de electrodo positivo según la reivindicación 1, en donde el Li_xA_y se selecciona de uno o más de LiN_3 , Li_2O_2 , o Li_2C_2 .

3. El material de reposición de litio de electrodo positivo según la reivindicación 1, en donde el segundo compuesto que contiene litio se selecciona de uno o más de Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , Li_2O , Li_2SO_4 , un sulfito de litio, un oxalato de litio o un ascorbato de litio.

15 4. El material de reposición de litio de electrodo positivo según la reivindicación 1, en donde el segundo compuesto que contiene litio se forma por reacción del primer compuesto que contiene litio.

5. El material de reposición de litio de electrodo positivo según la reivindicación 1, en donde un porcentaje en masa del segundo compuesto que contiene litio en el material de reposición de litio de electrodo positivo es del 1~30%, a modo de ejemplo del 2~10%.

6. El material de reposición de litio de electrodo positivo según la reivindicación 1, en donde el intervalo de espesor de la capa exterior del material de reposición de litio de electrodo positivo en el material de reposición de litio de electrodo positivo es de 0,5 a 100 nm, a modo de ejemplo, de 2 a 50 nm.

25 7. El material de reposición de litio de electrodo positivo según la reivindicación 1, en donde el intervalo de distribución del diámetro de partícula del material de reposición de litio de electrodo positivo es de 0,05~10 μm , a modo de ejemplo, de 0,2~4 μm .

8. Una placa de electrodo positivo, que comprende un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de sustancia activa de electrodo positivo ubicada en el colector de corriente de electrodo positivo, en donde la capa de sustancia activa de electrodo positivo comprende una sustancia activa de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y el material de reposición de litio de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

30 9. La placa de electrodo positivo según la reivindicación 8, en donde el aglutinante comprende un aglutinante a base de poliolefina que contiene flúor.

10. La placa de electrodo positivo según la reivindicación 8, en donde el porcentaje en masa del material de reposición de litio de electrodo positivo en la capa de sustancia activa del electrodo positivo es del 0,2% ~ 10%.

35 11. Una batería de iones de litio, que comprende la placa de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.

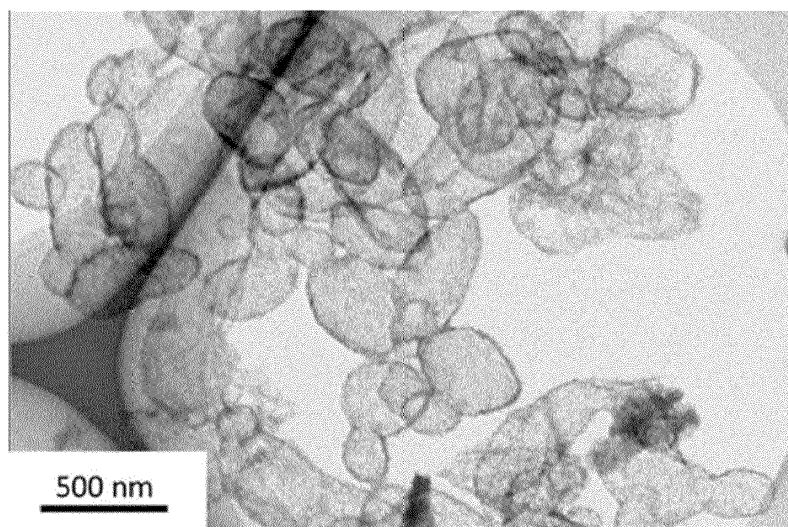


FIG. 1

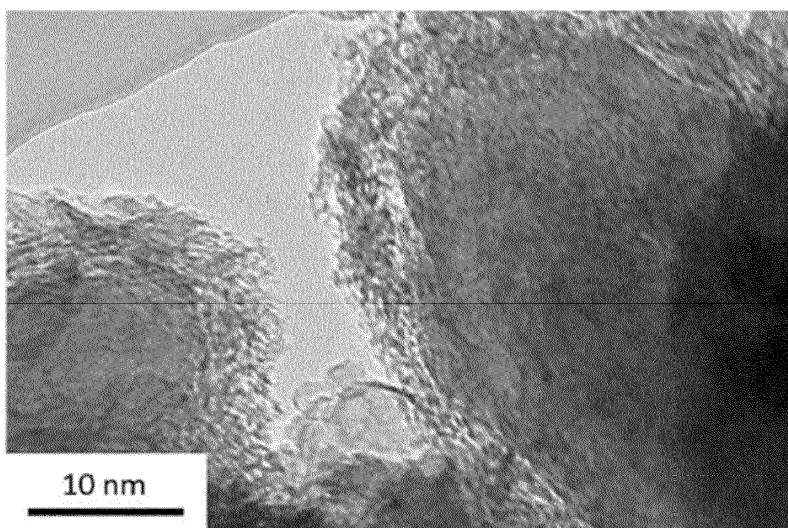


FIG. 2