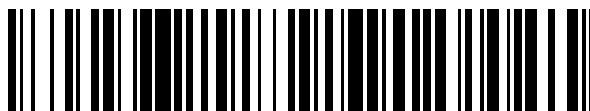


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 241**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2009 E 09744261 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013 EP 2351139**

54 Título: **Cátodos mixtos de óxido de litio-níquel-cobalto y óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto**

30 Prioridad:

13.10.2008 US 104837 P

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

17.12.2013

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)
100 Campus Drive
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**LAMPERT, K., JORDAN;
DICARLO, JOSEPH;
BRAMNIK, KIRILL y
CHINTAWAR, PRASHANT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 435 241 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

Cátodos mixtos de óxido de litio-níquel-cobalto y óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto

CAMPO DE LA INVENCIÓN

- 5 La presente invención se refiere a un material para electrodos positivos que es una combinación compuesta de óxido de litio-níquel-cobalto (y compuestos sustituidos con aluminio de los mismos) y óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto, que se puede utilizar en una batería secundaria de litio de electrolito no acuoso.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

- 10 El óxido de litio-níquel-cobalto (LNCO) es un material para cátodos de baterías de iones litio (LIB) muy conocido. Sus atributos son una alta capacidad específica, medida en unidades de culombios/g, o, más comúnmente, Ah/kg, y una alta capacidad de gasto (potencia). Sin embargo, el LNCO a temperaturas de aproximadamente 200°C o superiores, y cuando está en estado cargado, puede oxidar el electrolito orgánico en una pila de LIB, dando como resultado un desbordamiento o degradación térmicos de los componentes de la batería. Esta oxidación indeseable se debe a la liberación de oxígeno de los óxidos de Ni^{4+} y Co^{4+} en la estructura del cátodo cargado y de NiO sobre la superficie de los cristallitos.

- 15 La seguridad general de una LIB es un aspecto del diseño de la célula y/o el diseño del conjunto de baterías. La seguridad en un diseño de LIB puede estar influenciada por las elecciones entre el electrolito, el separador, el ánodo y la circuitería de protección de sobrecargas. Sin embargo, para productos electrónicos de consumo tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles, que requieren pilas de alta energía, y herramientas eléctricas manuales, que requieren pilas de alta energía y potencia, no se ha utilizado LNCO debido a problemas acerca del desbordamiento térmico como los analizados. Si se pudiera encontrar un modo de utilizar LNCO disponible comercialmente en una LIB mejorando la estabilidad térmica, esto representaría una contribución útil a la técnica.

- 20 El óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (LNMCO) tiene la misma estructura cristalográfica (03) que el LNCO, esto es, estratificada. La adición de manganeso a la capa laminar metálica en el material incrementa la seguridad del material disminuyendo la cantidad de oxígeno liberada durante la descomposición térmica. Además, cuando se añade litio "en exceso" adicional (es decir, litio que ocupa posiciones en la lámina metálica), el material se estabiliza adicionalmente creando una estructura de sal de roca similar a Li_2MnO_3 (manganita de litio) dentro del material. Con los voltajes de carga típicamente utilizados en LIB ($\leq 4,4$ V), los materiales de LNMCO tienen una capacidad específica inferior que los materiales de LNCO.

- 25 Se conocen materiales para cátodos derivados de espinela de óxido de litio-manganeso ($LiMn_2O_4$) y LNCO. Sin embargo, las estructuras tipo espinela resultantes no están estratificadas, y contienen cantidades relativamente altas de manganeso.

- 30 El LNMCO, sus derivados de adición y los materiales de LNCO tienen todos una estructura estratificada o una estructura tunelada capaz de absorber o desorber (intercalando o desintercalando) iones litio de modo reversible. Si se pudiera encontrar un modo de combinar LNMCO y LNCO en una composición que retuviera una capacidad específica relativamente alta mientras que mejorara la estabilidad térmica del sistema cátodo-electrolito, esto también representaría una contribución útil a la técnica. JP2007317539 divulga una composición de LNCO con $LiFePO_4$ o una composición de LNMCO y $LiFePO_4$.

- 35 Por otra parte, las baterías secundarias de electrolito no acuoso que comprenden un electrodo negativo de litio son muy prometedoras como la fuente de energía para accionar aparatos electrónicos o eléctricos sin cable debido a que generan un alto voltaje, proporcionando alta densidad energética. Sin embargo, a fin de satisfacer una demanda reciente de una alta densidad energética, es necesario obtener una capacidad superior. Así, existe una necesidad de diseños de batería mejorados que incorporen materiales para electrodos positivos activos estables que se puedan utilizar en LIB secundarias.

BREVE COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

- 45 En una realización, la presente invención describe una composición de materiales para electrodos positivos que comprende $xLNMCO_{(1-x)}LNM^1O$ donde $0 < x < 1$ y M^1 es al menos uno de Co o Al;

en donde LNMCO es $Li_{(1+y)}M^2_{(1-y)}O_2$ donde $0 \leq y \leq 0,9$ y $M^2 = Mn_aNi_bCo_c$ donde $a+b+c=1$ y $(1+y)/(1-y)-1 \leq a \leq 1$ y $0 < b/c \leq 100$; y

en donde LNM^1O se selecciona del grupo que consiste en $LiNi_dCo_eO_2$ donde $d+e=1$ y $0 < d/e \leq 100$; y

$\text{LiNi}_{1-(z+z')}\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_2$ donde $0 < z + z' < 1$.

En otra realización, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio de electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito no acuoso, en donde el electrodo positivo comprende una composición de $x\text{LMNCO}_{(1-x)}\text{LNM}^1\text{O}$ donde $0 < x < 1$ y M^1 es al menos uno de Co o Al;

- 5 en donde LMNCO es $\text{Li}_{(1+y)}\text{M}^2_{(1-y)}\text{O}_2$ donde $0 \leq y \leq 0,9$ y $\text{M}^2 = \text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$ donde $a + b + c = 1$ y $(1+y)/(1-y) - 1 \leq a \leq 1$ y $0 < b/c \leq 100$; y

en donde LNM^1O se selecciona del grupo que consiste en $\text{LiNi}_d\text{Co}_e\text{O}_2$ donde $d + e = 1$ y $0 < d/e \leq 100$; y $\text{LiNi}_{1-(z+z')}\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_2$ donde $0 < z + z' < 1$.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 10 La FIG. 1 representa un perfil de voltaje cíclico a lo largo del tiempo para una realización de pila de botón que tiene un material catódico activo que comprende LMNCO .

La FIG. 2 representa un perfil de voltaje cíclico a lo largo del tiempo para una realización de pila de botón alternativa que tiene un material catódico activo que comprende una composición 76/25 en peso-peso de LMNCO y LNCO-1 .

- 15 La FIG. 3 representa un perfil de voltaje cíclico a lo largo del tiempo para una realización de pila de botón alternativa que tiene un material catódico activo que comprende una composición 25/75 en peso-peso de LMNCO y LNCO-1 .

La FIG. 4 representa un perfil de voltaje cíclico a lo largo del tiempo para una pila de botón comparativa que tiene un material catódico activo que comprende LNCO-1 .

La FIG. 5 representa una curva de DSC que reproduce flujo térmico frente a temperatura para el material catódico activo que comprende LMNCO , aislado de la realización de pila de botón de la FIG. 1.

- 20 La FIG. 6 representa una curva de DSC que reproduce flujo térmico frente a temperatura para el material catódico activo que comprende una composición 75/25 en peso-peso de LMNCO y LNCO-1 , aislado de la realización de pila de botón de la FIG. 2.

- 25 La FIG. 7 representa una curva de DSC que reproduce flujo térmico frente a temperatura para el material catódico activo que comprende una composición 25/75 en peso-peso de LMNCO y LNCO-1 , aislado de la realización de pila de botón de la FIG. 3.

La FIG. 8 representa una curva de DSC que reproduce flujo térmico frente a temperatura para el material catódico activo que comprende LNCO-1 , aislado de la realización de pila de botón de la FIG. 4.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 30 La presente invención proporciona materiales para electrodos positivos para la utilización en una batería que son una combinación compuesta de óxido de litio-níquel-cobalto (y compuestos sustituidos con aluminio de los mismos) y óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto, que se pueden utilizar en una batería secundaria de litio de electrolito no acuoso.

Definiciones

- 35 El término "ciclo" se refiere a un semiciclo de carga y un semiciclo de descarga combinados, por el cual la pila o la batería recoge y almacena energía eléctrica en un semiciclo de carga y libera energía eléctrica en un semiciclo de descarga.

El término "cátodo" se refiere a un electrodo que contiene un material catódico compatible que funciona como un polo positivo (cátodo) en una pila electrolítica secundaria y que es capaz de recargarse (reciclarse).

- 40 El término "ánodo de litio" o "electrodo negativo de litio" se refiere a ánodos que comprenden litio, incluyendo litio metálico, aleaciones de litio, tales como aleaciones de litio con aluminio, mercurio, cinc y similares, y ánodos basados en intercalación que contienen litio tales como los basados en carbono, óxidos de vanadio, óxidos de wolframio y similares.

El término "disolvente del electrolito" o simplemente "disolvente" se refiere al disolvente orgánico utilizado con el propósito de solubilizar sales durante el funcionamiento de pilas electroquímicas. El disolvente puede ser cualquier

disolvente polar aprótico de bajo voltaje. Preferiblemente, estos materiales se caracterizan por un punto de ebullición mayor de aproximadamente 85°C. Disolventes del electrolito adecuados incluyen, por ejemplo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, pirocarbonato de dietilo, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, γ -butirolactona, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, éter dietílico, sulfolano, acetonitrilo, propionitrilo, glutaronitrilo, anisol, 1-metil-2-pirrolidinona, glime, diglime, triglime, tetraglime, dimetilsulfóxido y similares, o mezclas de los mismos. Disolventes preferidos incluyen mezclas de carbonatos orgánicos.

El término "sal" se refiere a cualquier sal inorgánica conductora de iones que sea adecuada para la utilización en un electrolito no acuoso. Ejemplos representativos son sales de metales alcalinos, en particular sales de litio, de aniones menos móviles de bases débiles que tienen un gran radio aniónico. Ejemplos de tales aniones son I^- , Bf^- , SCN^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , etc. Ejemplos específicos de sales de litio adecuadas incluyen $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiB(C_6H_5)_4$, $LiCl$, $LiBr$, LiI , CH_3SO_3Li , CF_3SO_3Li , $LiClO_4$, $LiSCN$ y similares.

Materiales activos para electrodos

La presente invención proporciona mezclas o composiciones de materiales electroquímicamente activos (en la presente memoria "materiales activos para electrodos"). El término "composición" o "mezcla" se refiere a una combinación de dos o más materiales activos individuales en una mezcla física. Preferiblemente, cada material activo individual en una composición retiene su composición química individual después de mezclar bajo condiciones de funcionamiento normales, excepto una variación tal que se puede producir durante el funcionamiento cíclico sustancialmente reversible de la batería en la que se utiliza el material. Tales mezclas comprenden regiones discretas, o partículas, que comprenden cada una un material activo con una composición química dada, preferiblemente un solo material activo. Preferiblemente, los materiales de esta invención comprenden una distribución de partículas sustancialmente homogénea.

Los materiales activos para electrodos positivos de la presente invención incluyen una composición de materiales de LNCO y LNMCO, que mantienen inesperadamente una alta capacidad mientras que potencian la estabilidad térmica del sistema cátodo-electrolito. En las siguientes fórmulas, los materiales de LNCO están representados por el término LNM^1O donde M^1 es al menos uno de Co o Al.

En una realización, la composición se puede escribir como $xLNMCO_{(1-x)}LNM^1O$ donde $0 < x < 1$ y M^1 es al menos uno de Co o Al;

en donde LNMCO es $Li_{(1+y)}M^2_{(1-y)}O_2$ donde $0 \leq y \leq 0,9$ y $M^2 = Mn_aNi_bCo_c$ donde $a+b+c=1$ y $(1+y)/(1-y)-1 \leq a \leq 1$ y $0 \leq b/c \leq 100$ para c no igual a 0, o $b=1-a$ para $c=0$; y

en donde LNM^1O se selecciona del grupo que consiste en $LiNi_dCo_eO_2$ donde $d+e=1$ y $0 \leq d/e \leq 100$ para e no igual a 0, o $d=1$ para $e=0$; y $LiNi_{1-(z+z')}Co_zAl_{z'}O_2$ donde $0 < z+z' < 1$.

En una realización alternativa, la composición es $xLNMCO_{(1-x)}LNM^1O$ donde $0 < x < 1$ y M^1 es al menos uno de Co o Al;

en donde LNMCO es $Li_{(1+y)}M^2_{(1-y)}O_2$ donde $0 \leq y \leq 0,9$ y $M^2 = Mn_aNi_bCo_c$ donde $a+b+c=1$ y $(1+y)/(1-y)-1 \leq a \leq 1$ y $0 < b/c \leq 100$; y

en donde LNM^1O se selecciona del grupo que consiste en $LiNi_dCo_eO_2$ donde $d+e=1$ and $0 < d/e \leq 100$; y $LiNi_{1-(z+z')}Co_zAl_{z'}O_2$ donde $0 < z+z' < 1$.

Un LNMCO preferido es $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ obtenido de Argonne National Laboratory (Argonne, Illinois).

Un compuesto de LNCO preferido es $LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$, disponible como "LNMCO-1" de BASF Catalysts, LLC (Iselin, Nueva Jersey). Otro LNCO útil es $LiNi_{0,8}Co_{0,016}Al_{0,05}O_2$, disponible de Toda Kogyo, Hiroshima, Japón.

Las composiciones para cátodos activas de la invención proporcionan una estructura estratificada útil. Además, las composiciones para cátodos activas de la invención tienen un contenido de manganeso mucho menor que otros óxidos metálicos mixtos de litio conocidos.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención pero, por supuesto, no se debe considerar de ningún modo que limiten su alcance. En los ejemplos se utilizan los siguientes acrónimos de disolventes orgánicos: carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de dietilo (DEC).

EJEMPLO 1

Preparación de suspensiones de materiales activos para cátodos.

Se utilizaron las cuatro composiciones de materiales catódicos activos siguientes.

1. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 100% (referencia DR28)
- 5 2. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 75%, LNCO-1 25% (referencia DR29)
3. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 25%, LNCO-1 75% (referencia DR30)
4. LNCO-1 100% (referencia DR31)

Las muestras de referencia DR29 y DR30 se prepararon como composiciones de materiales catódicos activos.

- 10 Las formulaciones de suspensiones activas para cátodos ejemplares se prepararon utilizando cada material de referencia según se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Componente	% de Sólidos
Aglutinante de PVDF ¹	5
Material catódico activo	89
Super P ²	2
SAB ³	2
KS-15 ⁴	2
	% de Suspensión
1-metil-2-pirrolidinona (disolventes de NMP)	50
¹ PVDF=aglutinantes de poli(difluoruro de vinilo) ² Super P=negro de carbono de calidad para baterías ³ SAB=negro de carbono de baja superficie específica ⁴ KS-16=carbono grafitico	

EJEMPLO 2

Preparación del electrodo positivo y pilas de botón de prueba.

- 15 El electrodo positivo para cada formulación de suspensión activa para cátodos se preparó revistiendo las suspensiones sobre papel de aluminio con un Adjustable Micron Film Applicator de Gardco (espacio 0,03 cm [12 milésimas de pulgada), secando en primer lugar al aire sobre una placa eléctrica a 110°C durante 2 horas, y a continuación en un horno de vacío a 110°C durante 40 horas. Los materiales secados se calandrarón hasta 104-108 μm (ref. DR28), 100-105 μm (ref. DR29), 108-110 μm (ref. DR30) y 89-95 μm (ref. DR31), respectivamente, de
- 20 grosor, que correspondía a alrededor de 75% de su valor original. Electrodo de 0,13 cm (0,5 pulgadas) se troquelaron y se pesaron, y se calculó la carga de peso (16,7-17,0 mg/cm^2 [108-110 $\text{mg}/\text{pulgada}^2$]). Se elaboraron pilas de botón de litio metálico de 1,27 cm ($\frac{1}{2}$ pulgada) (lote de 3 para cada material de referencia) como sigue. Se utilizaron un separador Setela (película de polietileno, 20 mm de grosor) y un electrolito Ferro: LIPF6 1 M en EC/DMC/DEC 1:1:1 (vol.).

EJEMPLO 3

Pruebas de comportamiento cíclico del voltaje.

Las pilas de botón se probaron en un instrumento cíclico Maccor según el siguiente esquema dentro del intervalo de voltaje de 3 V-4,2 V: carga C/20 con disminución progresiva a 4,2 V hasta la corriente C/200, descarga C/20, carga C/10 con disminución progresiva a 4,2 V hasta la corriente C/100, descarga C/10, carga C/10 con disminución progresiva a 4,2 V hasta la corriente C/100, reposo durante 18 horas.

- 5 Las Figuras 1-4 presentan los perfiles de voltaje cíclicos para las pilas de botón hechas con los materiales de referencia DR28, DR29, DR30 y DR31. Se debe apuntar que las pilas preparadas utilizando composiciones de materiales catódicos activos (pila DR29 y pila DR30) proporcionaban voltajes de salida aceptables en comparación con pilas que tienen cátodos hechos con LNCO-1 solo (pila DR31).

EJEMPLO 4

- 10 Pruebas de capacidad específica.

Las pilas de botón se probaron para medir la capacidad específica (mAh/g) y la capacidad culombiana cíclica utilizando los datos procedentes de los perfiles cíclicos. Los resultados se tabulan en la Tabla 2, donde se aplican las siguientes abreviaturas para la carga (Ca.), la descarga (Des.) y la eficacia (Ef.).

TABLA 2

	Pila DR28			Pila DR29			Pila DR30			Pila DR31		
Valoración	Ca.	Des.	Ef.	Ca.	Des.	Ef.	Ca.	Des.	Ef.	Ca.	Des.	Ef.
C/20	163,14	145,60	0,892	176,01	156,74	0,891	184,35	169,86	0,875	205,66	183,97	0,896
C/10	146,42	143,12	0,977	157,66	153,89	0,976	170,62	167,22	0,980	185,23	180,35	0,974
C/10	143,87			154,64			164,99			164,63		

Según se muestra en la Tabla 2, las pilas preparadas utilizando las composiciones de materiales catódicos activos (pila DR29 y pila DR30) proporcionaban excelentes capacidades específicas y eficacias comparables a pilas que tenían cátodos hechos con LNCO-1 solo (pila DR31). Se encontró que para las pilas preparadas utilizando composiciones de materiales catódicos activos (pila DR29 y pila DR30) las capacidades de descarga son una combinación lineal de la capacidad de descarga de cada material en la composición en proporción con el porcentaje en peso empleado. Así, se encontró que la energía de salida global de las pilas con composición de cátodos DR29 y DR30 era alta, mientras que se mejoraba la estabilidad térmica, según se muestra en el Ejemplo 5.

EJEMPLO 5

Pruebas de estabilidad térmica que utilizan calorimetría de barrido diferencial.

Las pilas de botón preparadas en el Ejemplo 2, después del reposo de carga de 18 horas del Ejemplo 3, se desmontaron en una caja de manipulación con guantes. Los cátodos cargados se lavaron con disolvente para eliminar electrolito y aglutinante, y a continuación cada cátodo se mezcló con un electrolito a una relación en peso de cátodo/electrolito constante. Estas preparaciones se sometieron a DSC utilizando un calorímetro de TA Instruments Modelo 2010 (New Castle, Delaware). Las Figuras 6 y 7, que prueban las composiciones para cátodos (DR29 y DR30) muestran una disminución significativa en la exoterma a aproximadamente 200°C correspondiente a la exoterma del cátodo de LNCO-1 (Fig. 8).

Así, según se indica anteriormente, se encontró que la energía de salida global de las pilas con composiciones para cátodos DR29 y DR30 era alta, como se muestra en el Ejemplo 4, mientras que la estabilidad térmica se mejoraba inesperadamente.

Por otra parte, además de la batería de tipo botón divulgada, se espera que se pueda obtener una ventaja técnica similar con cualquiera de las baterías cilíndricas o rectangulares.

Como se puede apreciar a partir de la descripción de ciertas realizaciones según la presente invención, es posible proporcionar una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene una alta capacidad específica, así una alta densidad de energía, una alta eficacia cíclica y buena estabilidad térmica.

Todas las referencias, incluyendo las publicaciones, solicitudes de patente y patentes, citadas en la presente memoria se incorporan en la presente mediante referencia hasta el mismo punto que si se indicara individualmente y específicamente que cada referencia se incorporaba mediante referencia y se presentara en su totalidad en la presente memoria.

Se ha de considerar que la utilización de los términos "un" y "uno(a)" y "el(la)" y referencias similares en el contexto de la descripción de la invención (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) cubren tanto el singular como el plural, a menos que se indique otra cosa en la presente memoria o sea claramente contradicho por el contexto. La cita de intervalos de valores en la presente memoria pretende servir meramente como un método abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que esté dentro del intervalo, a menos que se indique otra cosa en la presente memoria, y cada valor separado se incorpora en la memoria descriptiva como si se citara individualmente en la presente memoria. Todos los métodos descritos en la presente memoria se pueden realizar en cualquier orden adecuado a menos que se indique otra cosa en la presente memoria o sea claramente contradicho de otro modo por el contexto. La utilización de todos y cada uno de los ejemplos o el lenguaje ejemplar (p. ej., "tal como") proporcionado en la presente memoria pretende meramente aclarar mejor la invención y no plantea una limitación sobre el alcance de la invención a menos que se reivindique otra cosa. No debe considerarse que ningún lenguaje de la memoria descriptiva indique ningún elemento no reivindicado como esencial para la práctica de la invención.

Realizaciones preferidas de esta invención se describen en la presente memoria, incluyendo el mejor modo conocidos por los inventores para llevar a cabo la invención. Se debe entender que las realizaciones ilustradas son solamente ejemplares y no se debe considerar que limiten el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de materiales activos para electrodos positivos que comprende $x\text{LNMCO}_{(1-x)}\text{LNM}^1\text{O}$ donde $0 < x < 1$ y M^1 es al menos uno de Co o Al;
 5 en donde LNMCO es $\text{Li}_{(1+y)}\text{M}^2_{(1-y)}\text{O}_2$ donde $0 \leq y \leq 0,9$ y $M^2 = \text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$ donde $a+b+c=1$ y $(1+y)/(1-y)-1 \leq a \leq 1$ y $0 < b/c \leq 100$; y
 en donde LNM^1O se selecciona del grupo que consiste en $\text{LiNi}_d\text{Co}_e\text{O}_2$ donde $d+e=1$ y $0 < d/e \leq 100$; y $\text{LiNi}_{1-(z+z')}\text{Co}_z\text{Al}_{z'}\text{O}_2$ donde $0 < z+z' < 1$.
2. La composición de materiales para electrodos positivos según la reivindicación 1, en la que LNM^1O es $\text{LiNi}_d\text{Co}_e\text{O}_2$ donde $d+e=1$ y $0 < d/e \leq 100$.
- 10 3. La composición de materiales para electrodos positivos según la reivindicación 2, en la que LNM^1O es $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.
4. La composición de materiales para electrodos positivos según la reivindicación 1, en la que LNMCO es $\text{Li}_{(1,06)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0,95}\text{O}_2$.
- 15 5. La composición de materiales para electrodos positivos según la reivindicación 3, en la que LNMCO es $\text{Li}_{(1,05)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0,95}\text{O}_2$.
6. La composición de materiales para electrodos positivos según la reivindicación 5, en la que x es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,75.
7. La composición de materiales para electrodos positivos según la reivindicación 1, en la que LNM^1O es $\text{LiNi}_{1-(z+z')}\text{Co}_z\text{Al}_{z'}\text{O}_2$ donde $0 < z+z' < 1$.
- 20 8. La composición de materiales para electrodos positivos según la reivindicación 7, en la que LNM^1O es $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.
9. Una batería secundaria de litio de electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito no acuoso, en la que el electrodo positivo comprende una composición de materiales activos para electrodos positivos según la reivindicación 1;
- 25 en donde el electrolito comprende preferiblemente un disolvente seleccionado de carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, pirocarbonato de dietilo, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, γ -butirolactona, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, éter dietílico, sulfolano, acetonitrilo, propionitrilo, glutaronitrilo, anisol, 1-metil-2-pirrolidinona y mezclas de los mismos; y
- 30 en donde el electrolito comprende preferiblemente una sal seleccionada del grupo que consiste en $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCl , LiBr , LiI , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiClO_4 y LiSCN .
10. La batería secundaria de litio de electrolito no acuoso según la reivindicación 9, en la que el electrodo negativo comprende litio metálico.
- 35 11. La batería secundaria de litio de electrolito no acuoso según la reivindicación 9, en la que LNM^1O es $\text{LiNi}_d\text{Co}_e\text{O}_2$ donde $d+e=1$ y $0 < d/e \leq 100$.
12. La batería secundaria de litio de electrolito no acuoso según la reivindicación 11, en la que LNM^1O es $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.
13. La batería secundaria de litio de electrolito no acuoso según la reivindicación 9, en la que LNMCO es $\text{Li}_{(1,05)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0,95}\text{O}_2$.
- 40 14. La batería secundaria de litio de electrolito no acuoso según la reivindicación 12, en la que LNMCO es $\text{Li}_{(1,05)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0,95}\text{O}_2$.
15. La batería secundaria de litio de electrolito no acuoso según la reivindicación 14, en la que x es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,75.

FIG.1

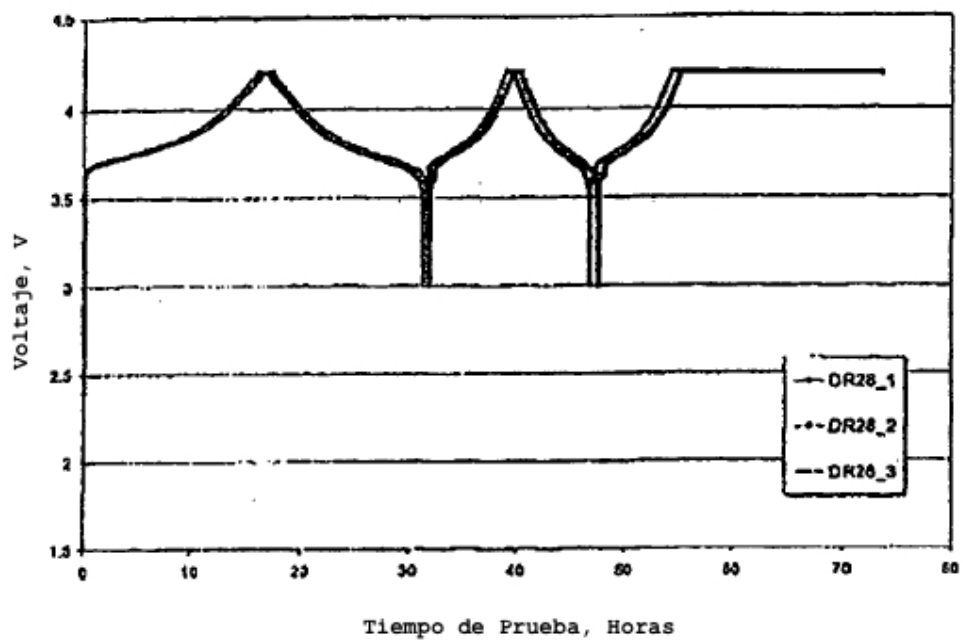


FIG. 2

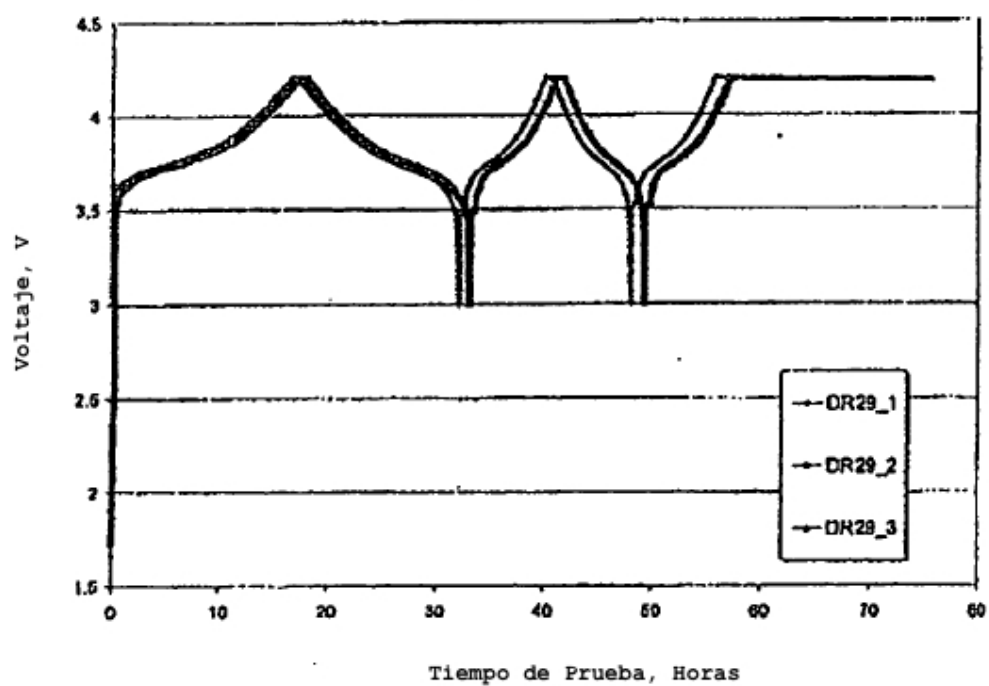


FIG. 3

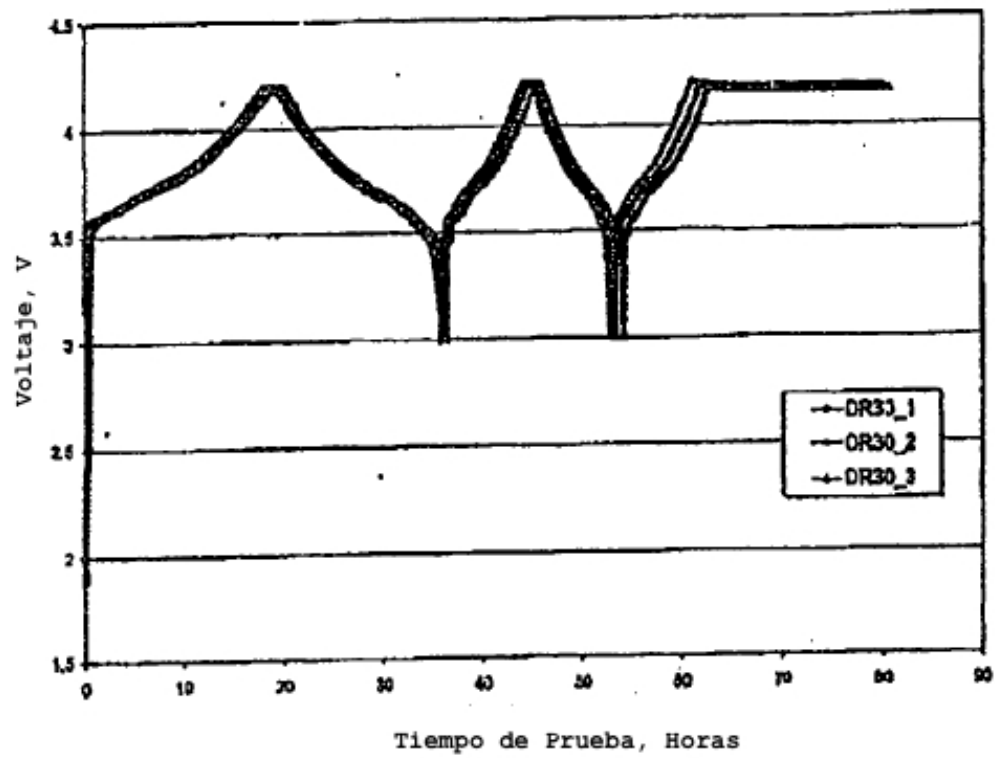


FIG. 4

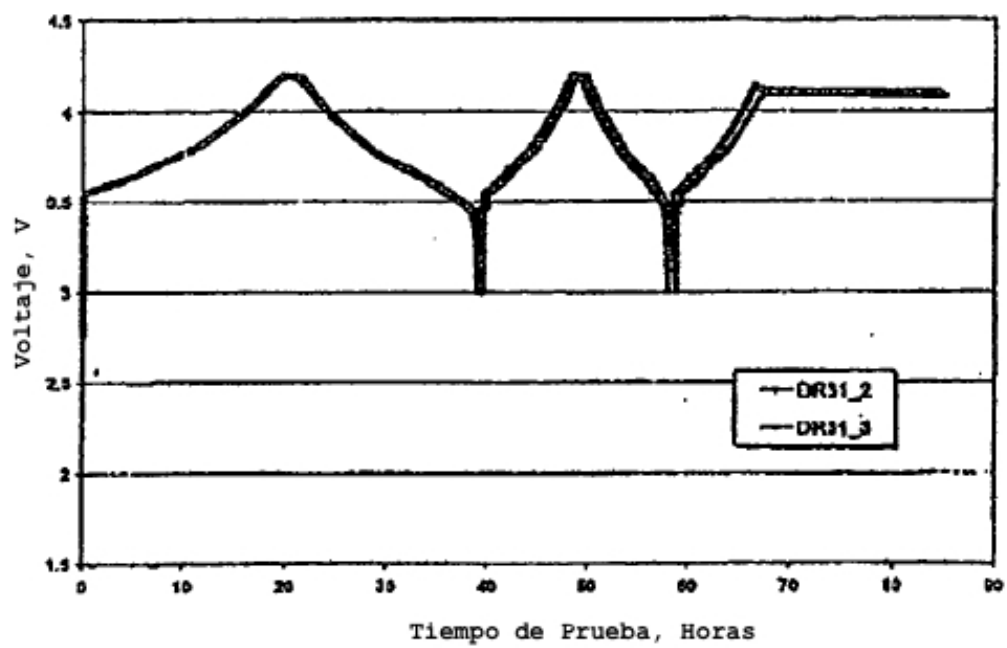


FIG. 5

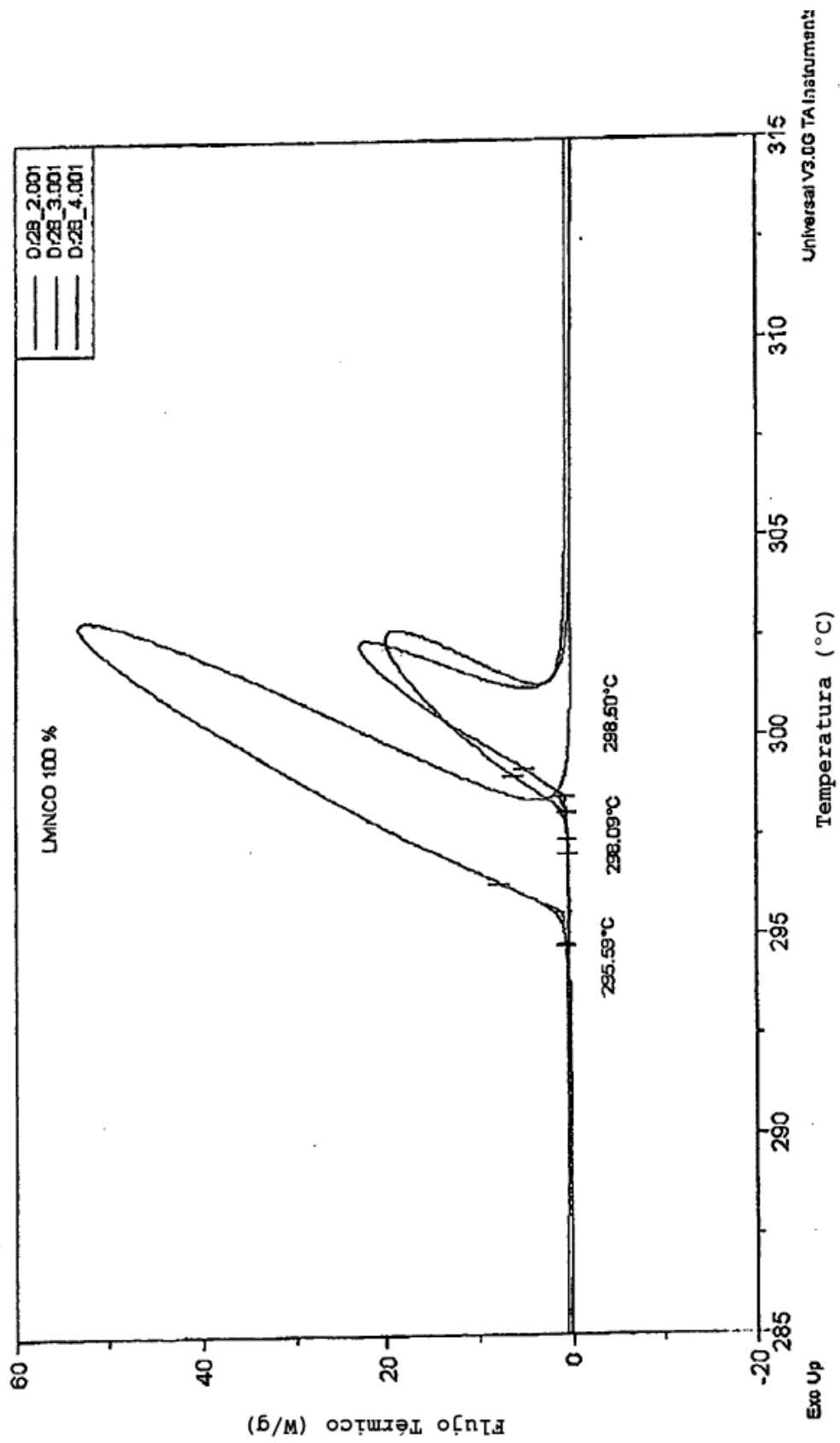
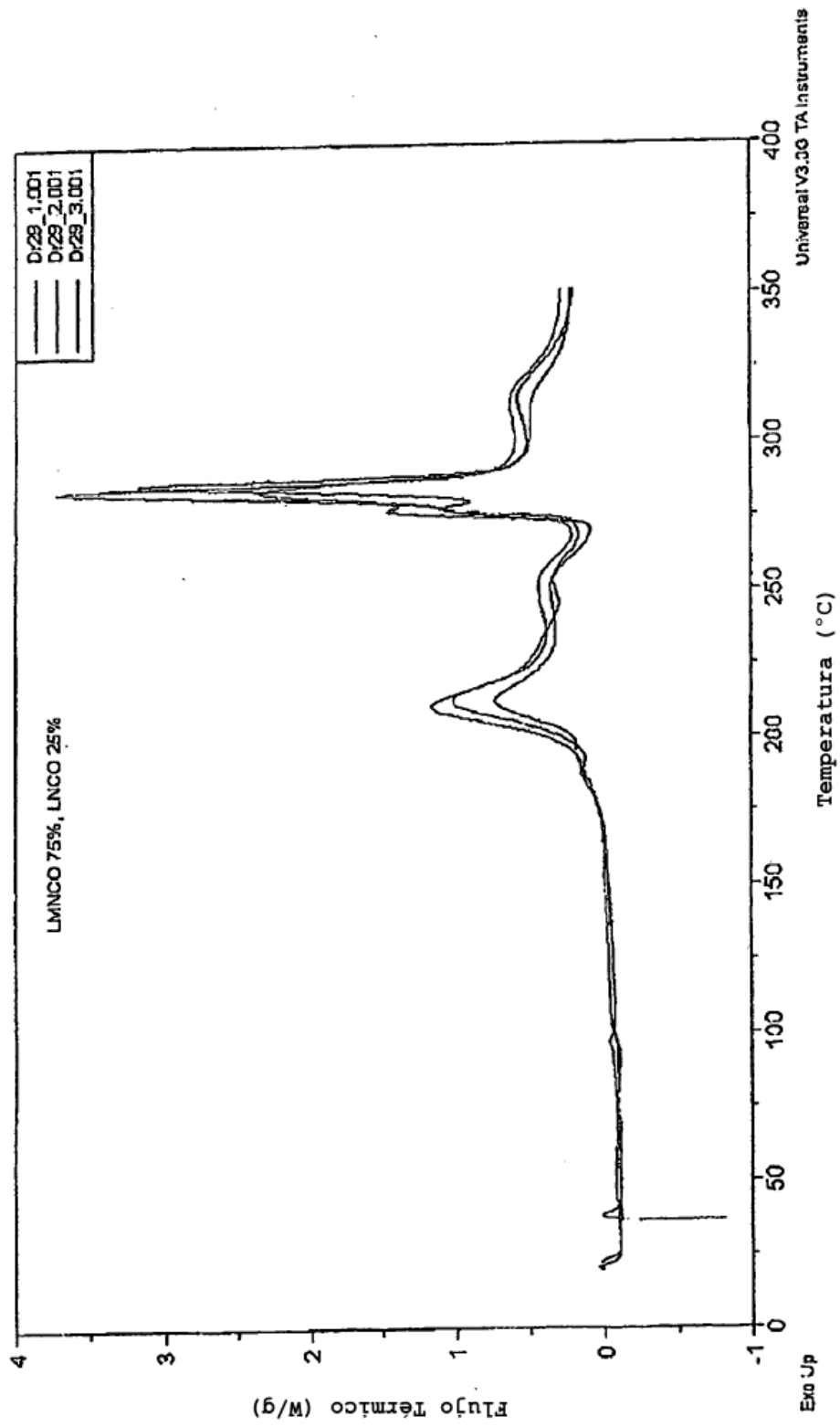


FIG. 6



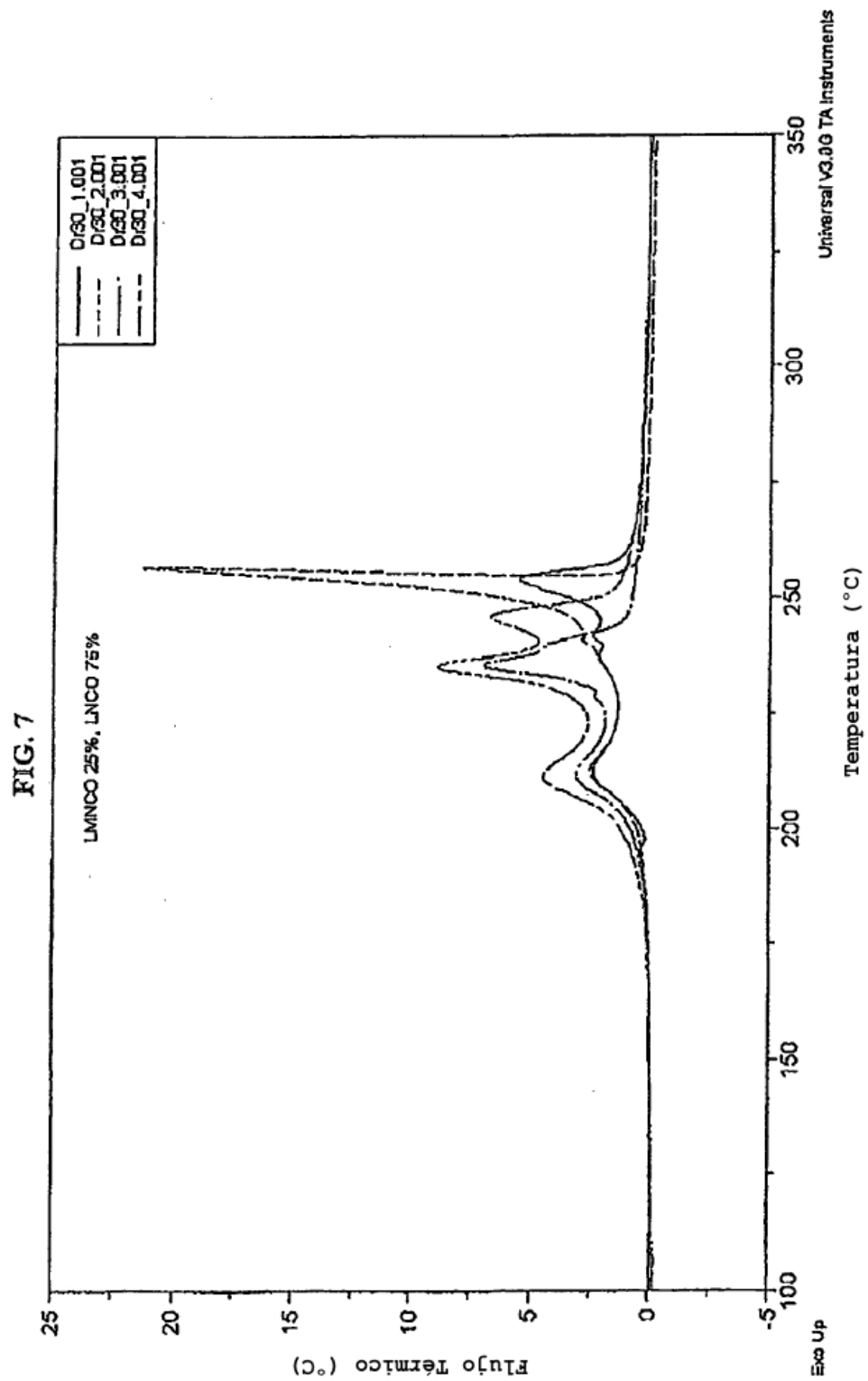


FIG. 8

