

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 334**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/139** (2010.01)  
**H01M 4/58** (2010.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)  
**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 4/136** (2010.01)  
**H01M 4/1397** (2010.01)  
**H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2012 PCT/CA2012/050702**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13049939**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2012 E 12839054 (9)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2764564**

54 Título: **Materiales de electrodo positivo: métodos para su preparación y su uso en baterías de litio secundarias**

30 Prioridad:

**04.10.2011 CA 2754372**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.06.2018**

73 Titular/es:

**HYDRO-QUEBEC (50.0%)  
 75 Boulevard René-Lévesque Ouest  
 Montréal, QC H2Z 1A4, CA y  
 SEI CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ZAGHIB, KARIM;  
 GUERFI, ABDELBAST;  
 HOVINGTON, PIERRE;  
 SAWAI, TAKEHIKO;  
 SAITO, SHINJI y  
 URAO, KAZUNORI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 674 334 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

Materiales de electrodo positivo: métodos para su preparación y su uso en baterías de litio secundarias

## 5 Campo de la invención

La invención se refiere generalmente a materiales de electrodo positivo que comprenden un compuesto de óxido de litio para su uso en baterías de litio secundarias. Más específicamente, la invención se refiere a materiales de electrodo positivo que comprenden un compuesto de óxido de litio y al menos dos tipos de material de carbono.

10

## Antecedentes de la invención

Las baterías recargables que tienen capacidad elevada cuando se cargan y descargan con alta corriente eléctrica y que permanecen estables cuando el proceso de carga y descarga se repite durante un largo período de tiempo se hallan muy demandadas. Tales baterías, que incluyen baterías de litio secundarias, se usan por ejemplo en vehículos eléctricos, coches híbridos y similares.

15

Normalmente, se conocen dos categorías de baterías de litio secundarias. Una primera categoría en la que el electrodo negativo se forma usando un material capaz de absorber y descargar iones de litio, y una segunda categoría en la que se forma el electrodo negativo usando litio metálico. Las baterías de litio secundarias en la primera categoría presentan al menos algunas ventajas con respecto a aquellas de la segunda categoría. Por ejemplo, en la primera categoría, la seguridad de la batería aumenta puesto que hay menos depósito de dendrita y por lo tanto es menos probable que ocurra un corto circuito entre los electrodos. Además, las baterías en la segunda categoría generalmente tienen mayor capacidad y densidad de energía.

20

25

En los últimos años, las baterías de litio secundarias en las que se forma un electrodo negativo usando un material capaz de absorber y descargar iones de litio han sido muy demandadas. Se ha llevado a cabo una investigación extensa cuyo objetivo era mejorar la capacidad de la batería cuando se carga y descarga con una corriente eléctrica elevada y también mejorar su rendimiento y ciclo de vida, durante hasta varias decenas de miles de ciclos. Se ha encontrado que la capacidad de la batería se mejora reduciendo la resistencia eléctrica. Además, se ha encontrado ventajoso lo siguiente: (a) uso de un material de electrodo positivo que comprende un óxido de metal litio como la sustancia reactiva y un material electrodo negativo que comprende carbono, conduce a una batería de alta capacidad; (b) la superficie reactiva total de una sustancia en la batería aumenta reduciendo el diámetro de tamaño medio de las partículas de la sustancia, o la superficie reactiva del electrodo aumenta mediante la optimización del diseño de la batería; (c) la resistencia de difusión de líquido se reduce mediante la fabricación de un separador fino.

30

35

Cuando el diámetro de tamaño medio de las partículas del material reactivo es pequeño, la superficie reactiva total aumenta. Sin embargo, esto necesita un aumento de la cantidad de enlazador usado en el material. Como resultado, se vuelve bastante desafiante el hecho de obtener una batería que tenga una alta capacidad. Además, los materiales de electrodo positivo y de electrodo negativo tienen una tendencia a pelarse o desprenderse de la hoja metálica en la que están depositados. Y dado que estos materiales son colectores de electricidad, puede ocurrir un cortocircuito dentro de la batería, dando como resultado una reducción del voltaje de la batería e inestabilidad térmica. La seguridad de la batería de litio secundaria se ve por lo tanto perjudicada.

40

45

La investigación se ha realizado con el objetivo de diseñar métodos para aumentar la adherencia de los materiales de electrodo positivo y electrodo negativo a la hoja metálica sobre la cual están depositados. Tales métodos incluyen por ejemplo alterar el tipo de enlazador, como se divulga por ejemplo en la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N.º 5-226004.

50

Además, los métodos han sido diseñados para permitir que la batería de litio secundaria tenga una capacidad elevada cuando se carga y descarga con corriente eléctrica elevada. Por ejemplo, se ha divulgado el uso de material de carbono conductor para reducir la resistencia eléctrica del electrodo; véanse por ejemplo las solicitudes de patente japonesas abiertas a inspección pública N.º 2005-19399, N.º 2001-126733 y N.º 2003-168429.

55

Aunque una elección adecuada del enlazador usado en el material reactivo permite un aumento de la capacidad de la batería, esto no parece tener un efecto positivo sobre la mejora de la propiedad de la batería por lo que tiene una capacidad elevada cuando se carga y descarga con una corriente eléctrica elevada, incluso cuando se reduce la resistencia eléctrica del electrodo.

60

Cuando la batería se carga y descarga cíclicamente con una corriente eléctrica elevada, los materiales de electrodo positivo y de electrodo negativo tienden a expandirse y a contraerse. Esto conduce a un deterioro de las rutas conductivas de partículas entre los electrodos positivos y negativos. Como resultado, una corriente eléctrica elevada no puede circular desde el principio cuando la batería está siendo usada, y la batería tiene por lo tanto una duración de vida corta.

65

En los últimos años, los compuestos de fosfato de metal de litio tal como el fosfato de hierro y litio de tipo olivino como sustancias reactivas del electrodo positivo en las baterías de litio secundarias han atraído la atención; véanse por ejemplo las solicitudes de patente japonesas abiertas a inspección pública N.º 2000-509193 y N.º 9-134724. De hecho, esta sustancia reactiva es segura y contribuye a una reducción en el coste de la batería puesto que es económica. Sin embargo, la sustancia tiene una resistencia eléctrica elevada y los intentos de reducir la resistencia han sido hallados bastante desafiantes.

El documento WO-A-2010/113884 divulga un material de electrodo que comprende (a) un carbono fibroso fino, (b) un carbono fibroso y (c) un carbono conductor no fibroso. El carbono conductor no fibroso se define en el párrafo [0092] de la siguiente manera:

"En la presente invención, (c) un carbono conductor no fibroso usado puede ser un material de carbono usado generalmente como un material conductor eléctrico, particularmente un material de carbono añadido comúnmente a un electrodo de batería. Ejemplos pueden incluir negros de carbono tal como Ketjen Black (marca registrada, de Ketjen Black International Company), negro de acetileno y SUPER P (marcas registradas, de TIMCAL Graphite & Carbon Inc.), SUPER S, KS-4 y KS-6 (estas tres son marcas registradas, de TIMCAL Graphite & Carbon Inc.)."

#### Sumario de la invención

Los presentes inventores han diseñado y preparado un material que comprende un compuesto de óxido de litio y al menos dos tipos de material de carbono. El material de acuerdo con la invención se usa en baterías de litio secundarias. Las baterías que usan el material de acuerdo con la invención presentan propiedades de resistencia eléctrica mejoradas.

La invención está definida por las reivindicaciones adjuntas.

#### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 ilustra un diagrama patrón de un material de electrodo positivo para una batería de litio secundaria.

La Fig. 2 muestra una fotografía de la superficie del material de electrodo positivo tomada por un microscopio electrónico de tipo de transmisión.

#### Descripción de realizaciones preferidas

Una batería de litio secundaria es una batería secundaria en la que el electrolito penetra en un grupo de electrodos enrollados o superpuestos uno sobre otro con un separador estando interpuesto entre una placa de electrodo positivo y una placa de electrodo negativo, o el grupo de electrodos se sumerge en el electrolito para absorber repetidamente y liberar iones de litio. Un material de electrodo positivo se forma sobre la superficie de la placa del electrodo positivo, y un material de electrodo negativo se forma sobre la superficie de la placa negativa.

De acuerdo con la invención, el material de electrodo positivo comprende un principio activo que es un compuesto de óxido de metal de litio, y tres tipos de material de carbono. En realizaciones de la invención, un primer tipo de material de carbono está en contacto estrecho con la superficie de partículas en la sustancia reactiva; este material de carbono está en una forma de grafeno o forma amorfa. Un segundo tipo de material de carbono en el material de electrodo positivo es un negro de carbono, Un tercer tipo de material de carbono en el material de electrodo positivo consiste en una mezcla de dos tipos de material de carbono fibroso.

Tal como puede observarse en la Figura 1, un material de electrodo positivo 1 comprende un principio activo que es un compuesto 2 de fosfato de litio. La superficie de las partículas del compuesto está revestida con un material de carbono 3. La capa de revestimiento está en una forma de grafeno o una forma amorfa. El espesor de la capa de revestimiento 3 de material de carbono puede ser varios nanómetros. El compuesto 2 de fosfato de litio se combina con el negro de carbono 4 y el material de carbono fibroso 5. El material de carbono fibroso 5 es una mezcla de un primer material de carbono fibroso 5a que tiene un diámetro de fibra pequeño y una longitud de fibra corta y un segundo material de carbono fibroso 5b que tiene un diámetro de fibra grande y una longitud de fibra larga. El primer material de carbono fibroso 5a se conecta principalmente a la superficie de las partículas del compuesto 2 de fosfato de litio, mientras que el segundo material de carbono fibroso 5b conecta principalmente las partículas del compuesto 2 de fosfato de litio.

Tal como puede observarse en la Figura 2, el primer material de carbono fibroso 5a está principalmente presente sobre la superficie de las partículas del compuesto 2 de fosfato de litio. Y el segundo material de carbono fibroso 5b está presente entre partículas del compuesto 2 de fosfato de lito.

Ejemplos de compuestos de fosfato de litio que se pueden usar para el material de electrodo positivo de la presente invención incluyen  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ , y  $\text{LiMnPO}_4$ . En realizaciones de la invención, se usa fosfato de hierro y litio de tipo olivino,  $\text{LiFePO}_4$ . De hecho,  $\text{LiFePO}_4$  presenta excelentes propiedades electroquímicas y seguridad y es

económico. Tal como entenderá un experto en la materia, puede usarse cualquier compuesto de óxido de litio adecuado.

5 El material de electrodo positivo 1 de acuerdo con la invención se puede definir generalmente como estando basado en óxidos complejos de la fórmula general  $A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$ , en el que:

- A representa uno o más metales alcalinos que pueden ser por ejemplo Li.
- 10 • M representa uno o más metales de transición y opcionalmente al menos un metal de no transición o una mezcla de los mismos. Por ejemplo M puede ser Fe, Mn, V, Ti, Mo, Nb, W, Zn o mezclas de los mismos, y opcionalmente un metal de no transición, que puede ser Mg o Al.
- 15 • Z representa uno o más elementos no metálicos, en donde  $a \geq 0$ ,  $m \geq 0$ ,  $z \geq 0$ ,  $o > 0$ ,  $n \geq 0$  y  $f \geq 0$ , los coeficientes a, m, o, n, f y z estando seleccionados para asegurar electroneutralidad. Por ejemplo, Z puede ser P, S, Se, As, Si, Ge, B o una mezcla de los mismos.
- N es un átomo de nitrógeno.
- 20 • F es un átomo de flúor.

Como ejemplos, óxidos complejos que se pueden usar en la invención incluyen fosfato, oxifosfato, silicato, oxisilicato y fluorofosfato. Preferentemente, el óxido complejo es  $LiFePO_4$ ,  $LiMnPO_4$  o  $LiFeSiO_4$ . Tal como entenderá un experto en la materia, se puede usar cualquier óxido complejo adecuado.

25 La superficie de partículas de fosfato de hierro y litio de tipo olivino se reviste con material de carbono 3. Al menos una capa de revestimiento de material de carbono se forma sobre la superficie de las partículas. La capa de revestimiento está en una forma de grafeno o amorfa. Las capas de revestimiento de material de carbono se forman mediante métodos generalmente conocidos en la técnica. Tales métodos incluyen por ejemplo: (a) dispersar un negro de carbono conductor tal como negro de acetileno, Ketjen Black o cristal de grafito en un disolvente para formar una solución de revestimiento de suspensión, dispersar partículas del fosfato de hierro y litio de tipo olivino en la solución de revestimiento y a continuación secar el disolvente; (b) aplicar una sustancia orgánica o una solución de polímero orgánico a la superficie de las partículas del fosfato de hierro y litio de tipo olivino y descomponer térmicamente la sustancia orgánica o el polímero orgánico en una atmósfera reductora, (c) un método de depósito de iones; y (d) formar una película delgada sobre la superficie de las partículas del fosfato de hierro y litio de tipo olivino mediante el método de evaporación química (CVD) y/o un método de evaporación física (PVD).

40 De acuerdo con la presente invención, como se usa en el presente documento, "forma de grafeno" significa una capa de una estructura de anillo de seis miembros simple de átomos de carbono conectados a  $sp^2$ ; y "forma amorfa" significa una estructura de anillo de seis miembros tridimensional. La conductividad electrónica ocurre debido a los enlaces entre los átomos de carbono, que están facilitados por la forma de grafeno o la forma amorfa del revestimiento de material de carbono. Como se usa también en el presente documento, el término "aproximadamente" significa más o menos 10 % del valor indicado.

45 El revestimiento de material de carbono 3 está en contacto estrecho con la superficie de las partículas del principio activo 2. El espesor de la capa de revestimiento de material de carbono es aproximadamente 1 a 10 nm, preferentemente aproximadamente 2 a 5 nm. Cuando el espesor de la capa de revestimiento es inferior a 1 nm, la conductividad de electrones a través de los enlaces entre átomos de carbono es limitada. Cuando el espesor de la capa de revestimiento es mayor que aproximadamente 10 nm, la difusión de los iones de litio sobre la superficie de partículas del principio activo se reduce, y la propiedad de rendimiento de la batería se deteriora.

50 De acuerdo con la invención, un segundo tipo de material de carbono en el material de electrodo positivo es el negro de carbono. En realizaciones de la invención, el negro de carbono puede ser por ejemplo negro de carbono conductor 4. Dicho negro de carbono conductor incluye, por ejemplo, negro de acetileno y Ketjen black. Tal como entenderá un experto en la materia, se puede usar cualquier material adecuado de negro de carbono.

55 De acuerdo con la invención, un tercer tipo de material de carbono en el material de electrodo positivo es material de carbono fibroso 5. El material de carbono fibroso puede ser un nanotubo de carbono o una nanofibra de carbono. Como se usa en el presente documento, "nanotubo de carbono" significa un tubo que consiste en un anillo de pared única, y "nanofibra de carbono" significa un tubo que consiste en un anillo de paredes múltiples.

60 En realizaciones de la invención, el material de carbono fibroso 5 es una mezcla de los dos tipos de material de carbono fibroso 5a, 5b. Los dos tipos pueden ser diferentes en al menos uno de los diámetros de fibra y las longitudes de fibra. Es decir, es posible usar (a) materiales de carbono fibrosos diferentes tanto en diámetros de fibra como en longitudes de fibra, (b) materiales de carbono fibrosos iguales en diámetros de fibra pero diferentes en longitudes de fibra, y (c) materiales de carbono fibrosos diferentes en diámetros de fibra pero iguales en longitudes

65

de fibra. Preferentemente, se usa material de carbono fibroso diferente tanto en diámetros de fibra como en longitudes de fibra.

5 El diámetro de un tipo de material de carbono fibroso puede ser aproximadamente 5 a 15 nm, mientras que el diámetro del otro tipo de material de carbono fibroso es aproximadamente 70 a 150 nm. Preferentemente, el diámetro de un tipo del material de carbono fibroso es aproximadamente 10 nm, mientras que el diámetro del otro tipo de material de carbono fibroso es aproximadamente 100 nm.

10 La longitud de fibra del material de carbono fibroso que tiene un diámetro de aproximadamente 5 a 15 nm puede ser aproximadamente 1 a 3  $\mu\text{m}$ , preferentemente aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ , La longitud de fibra del material de carbono fibroso que tiene el diámetro de aproximadamente 70 a 150 nm puede ser aproximadamente 5 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . Es decir, en la presente invención, es preferible usar una mezcla de dos tipos de material de carbono fibrosos, un primer tipo teniendo un diámetro de fibra pequeño y una longitud de fibra corta y un segundo tipo teniendo un diámetro de fibra grande y una longitud de fibra larga.

15 En el material de electrodo positivo de la presente invención, un contenido total del negro de carbono y un contenido total del material de carbono fibroso no es inferior a aproximadamente el 2 % en peso, preferentemente aproximadamente del 2 al 10 % en peso de una cantidad total del compuesto de fosfato de litio revestido con material de carbono, el negro de carbono y el material de carbono fibroso.

20 En realizaciones de la invención, una relación de peso de negro de carbono y material de carbono fibroso (negro de carbono/material de carbono fibroso) es aproximadamente (2 a 8)/(1 a 3), preferentemente aproximadamente 6/2.

25 El material de electrodo positivo de la presente invención se prepara mezclando entre sí el compuesto 2 de fosfato de litio revestido con material de carbono 3, el negro de carbono 4 y el material de carbono fibroso 5. Esto se realiza por un método conocido como método de composición de partículas de tipo de impacto por cizalla por compresión. Como entenderá un experto en la materia se puede usar cualquier técnica de mezcla adecuada.

30 En el método de composición de partículas de tipo de impacto por cizalla por compresión, los polvos aplicados a una pared interna de un recipiente giratorio mediante una fuerza centrífuga se mezclan entre el recipiente giratorio y un cabezal de presión, teniendo un radio de curvatura diferente de aquel del recipiente giratorio, que se fija al interior del recipiente giratorio, mientras que una fuerte fuerza de compresión y cizalla se aplica a los polvos, Un aparato de mezcla usado en este método puede ser, por ejemplo, una máquina Nobilta™ o una máquina de mezcla Mechanofusion™ (Hosokawa Micron Corporation).

35 Después de la etapa de mezcla como se ha descrito anteriormente, la mezcla se calcina, causando de esta manera que las superficies de las partículas de la sustancia reactiva formen un compuesto entre sí debido al enlace entre los átomos de carbono. Como resultado, la conductividad de electrones entre las superficies de las partículas del material se mejora en gran medida, En realizaciones de la invención, la mezcla se puede calcinar a una temperatura de aproximadamente 700 a 850 °C, en una atmósfera inerte, durante aproximadamente 0,5 a 2 horas. Preferentemente, la mezcla se calcina a una temperatura de aproximadamente 720 °C, en atmósfera inerte, durante aproximadamente 1 hora. La atmósfera inerte puede ser, por ejemplo, una atmósfera de argón.

45 De acuerdo con la invención, los enlazadores se pueden usar en el material de electrodo positivo. Los enlazadores adecuados se seleccionan de manera que son físicamente y químicamente estables en las condiciones dentro de la batería. Dichos enlazadores incluyen, por ejemplo, resina que contiene flúor tal como politetrafluoroetileno, polifluoruro de vinilideno y fluorocaucho; resina termoplástica tal como polipropileno y polietileno; y resina de tipo de dispersión tal como caucho de estireno-butadieno y polímeros de ácido acrílico.

50 De acuerdo con la invención, se usa un separador en la batería de litio secundaria junto con el material de electrodo positivo. El separador aísla eléctricamente el electrodo positivo y el electrodo negativo uno con respecto al otro. En realizaciones de la invención, una película fabricada con una resina sintética, una fibra o una fibra inorgánica se puede usar como separador. Preferentemente, una película de polietileno o una película de polipropileno; tela tejida y tela no tejida fabricada con estas resinas; y se usan fibras de vidrio y fibras de celulosa.

55 De acuerdo con la invención, los electrolitos de la batería de litio secundaria en la que se sumerge el grupo de electrodos incluyen por ejemplo electrolitos no acuosos que contienen sales de litio o polímeros conductores de iones. En realizaciones de la invención, se pueden usar los disolventes no acuosos en los electrolitos no acuosos que contienen las sales de litio, carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de metilo y etilo (MEC). Tal como entenderá un experto en la materia, se puede usar cualquier electrolito adecuado.

60 De acuerdo con la invención, las sales de litio disueltas en el electrolito. En realizaciones de la invención, las sales de litio disueltas en electrolitos no acuosos pueden ser por ejemplo hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), borotetrafluoruro de litio ( $\text{LiBF}_4$ ) y trifluorometanosulfonato de litio ( $\text{USO}_3\text{CF}_4$ ). Tal como entenderá un experto en la materia, se puede usar cualquier sal de litio adecuada.

De acuerdo con la invención, el material de electrodo positivo para la batería de litio secundaria puede estar formado por estratificación del material sobre la superficie de la placa del electrodo positivo que sirve como un colector de electricidad. La placa de electrodo positivo puede ser por ejemplo películas metálicas delgadas. En realizaciones de la invención, se puede usar una hoja de aluminio como la placa de electrodo positivo. Y para la placa de electrodo negativo, se puede usar una hoja de cobre o una placa fabricada con material de carbono.

### Ejemplos

El material de electrodo positivo de la presente invención para baterías de litio secundarias se describe en detalle a continuación a modo de ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, se entenderá que la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

#### Ejemplos 1, 2 y Ejemplos comparativos 1 a 5

El fosfato de hierro y litio de tipo olivino ( $\text{LiFePO}_4$ ) que tienen un diámetro de partícula medio de aproximadamente 0,5 a 2  $\mu\text{m}$  se usó como el principio activo del electrodo positivo. El fosfato de hierro y litio de tipo olivino se revistió con el material de carbono formando una capa de revestimiento que tiene un espesor de aproximadamente 3 nm, usando un método de evaporación en el que se usó gas carbonizado.

El nanotubo de carbono y negro de acetileno que tienen configuraciones y cantidades mostradas en la Tabla 1 se añadieron al principio activo y se mezclaron entre sí usando la máquina de mezcla Nobilta (Hosokawa Micron Corporation) por el método de composición de partículas de tipo de impacto por cizalla por compresión. La relación de mezcla entre el nanotubo de carbono y el negro de acetileno (negro de acetileno/nanotubo de carbono) fue aproximadamente 8/2 en una relación de masa. El método de mezcla llevado a cabo usando la máquina de mezcla Nobilta se conoce como "mezcla" en la columna de "método de adición de material conductor eléctrico" en la Tabla 1.

Seis partes en masa de polifluoruro de vinilideno se añadieron a 97 partes en masa de la mezcla como un enlazador. N-metilpirrolidona se añadió a la mezcla como un disolvente de dispersión. Los componentes se amasaron para preparar una suspensión de electrodo positivo como el principio activo del electrodo positivo para la batería de litio secundaria.

Se preparó una hoja de aluminio con un espesor de 20  $\mu\text{m}$  y una anchura de 150 mm. La suspensión de electrodo positivo se aplicó a ambas superficies de la hoja de aluminio y se secó. A continuación la hoja de aluminio a la que se aplicó la suspensión de electrodo positivo se presionó y se cortó para obtener una placa de electrodo positivo para la batería de litio secundaria. El espesor total de la placa de electrodo positivo después de aplicar la suspensión de electrodo positivo a ambas superficies de la hoja de aluminio y secar y prensar la hoja de aluminio fue 160  $\mu\text{m}$ .

Se produjo una batería laminada de 20 mAh usando la placa de electrodo positivo. Un polo negativo fabricado con material de grafito se usó como electrodo frente a la placa de electrodo positivo. Se usó tela tejida fabricada con fibra de olefina como separador para aislar eléctricamente la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo una con respecto a la otra. Un electrolito usado estaba compuesto de hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) disuelto en 1 mol/l en una solución en la que se mezclaron entre sí carbonato de etileno (EC) y carbonato de metilo (MEC) con una relación de volumen de 30:70.

Para examinar el rendimiento de descarga de las baterías, se realizó un ensayo de descarga y un ensayo de ciclo de vida.

#### Ensayo de descarga

Después de que se cargara la batería, se confirmó que la eficacia de carga/descarga se volvió próxima al 100 %, se midió una capacidad descargada cuando cada batería se descargó hasta 2,0 V con una corriente eléctrica constante de 4 mA. A continuación, se midió una capacidad descargada con una corriente eléctrica de 200 mA. La capacidad descargada en la corriente eléctrica de 200 mA se expresó como la relación con respecto a la capacidad descargada con la corriente eléctrica de 4 mA. El rendimiento de descarga se muestra en la Tabla 1 como evaluación del ensayo de descarga (%).

#### Ensayo de ciclo de vida

Cada batería se cargó (terminada con una corriente eléctrica de 1 mA) con una corriente eléctrica constante y un voltaje constante de 4,0 V (corriente eléctrica limitada de 60 mA). Cada batería se descargó hasta 2,0 V con una corriente eléctrica constante de 60 mA. Cada operación de carga y descarga se suspendió durante 10 minutos. Una serie de carga, suspensión y descarga se estableció como un ciclo. La relación de una capacidad descargada en el ciclo número 200 con respecto a aquella del primer ciclo se calculó como la relación de mantenimiento de la capacidad de descarga. La relación de mantenimiento de la capacidad de descarga se muestra en la Tabla 1 como un ensayo de ciclo de vida (%).

Ejemplos 3 a 5

5 El fosfato de hierro y litio de tipo olivino (LiFePO<sub>4</sub>) que tiene un diámetro de partícula secundario de 0,5 a 2 μm se usó como el principio activo del electrodo positivo. El fosfato de hierro y litio de tipo olivino se revistió con el material de carbono y se formó una capa de revestimiento con un espesor de aproximadamente 3 nm. Esto se hizo usando un método de evaporación en el que se usó gas carbonizado.

10 El nanotubo de carbono y negro de acetileno que tienen las configuraciones y cantidades mostradas en la Tabla 1 se añadieron al principio activo del electrodo positivo y se mezclaron entre sí en la máquina de mezcla Nobilta (Hosokawa Micron Corporation) por el método de composición de partículas de tipo de impacto por cizalla por compresión.

15 La mezcla se calcinó a 700 a 800 °C durante una hora en atmósfera inerte. El caso en el que la mezcla se calcinó después de que los componentes anteriormente descritos se mezclaran entre sí usando la máquina de mezcla Nobilta se muestra como "composición" en la columna de "método de adición de material conductor eléctrico" en la Tabla 1.

20 Usando la mezcla calcinada, se produjo una suspensión de electrodo positivo mediante un método similar a aquel del Ejemplo 1. Usando la suspensión de electrodo positivo, se produjo una batería laminada de 20 mAh en un método similar a aquel del Ejemplo 1. La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación hecha en un método similar a aquel del Ejemplo 1.

Tabla 1

Tipo de batería	Método de adición de material conductor eléctrico	Nanotubo de carbono		Cantidad total de material conductor eléctrico (% de masa)	Evaluación de ensayo de descarga (%)	Ensayo de ciclo de vida (%)
		Diámetro (nm)	Longitud (μm)			
Ejemplo 1	Mezcla	10	10	3	86	83
		100	10			
Ejemplo 2	Mezcla	10	2	3	91	89
		100	10			
Ejemplo 3	Composición	10	10	3	92	91
		100	10			
Ejemplo 4	Composición	10	2	3	95	96
		100	10			
Ejemplo 5	Composición	10	2	8	99	98
		100	10			
Ejemplo comparativo 1	Mezcla	200	15	1	22	19
Ejemplo comparativo 2	Mezcla	200	7	1	31	33
Ejemplo comparativo 3	Mezcla	3	15	1	53	48
Ejemplo comparativo 4	Mezcla	3	7	1	60	55
Ejemplo comparativo 5	Mezcla	3	7	3	82	72

25 Los resultados de la evaluación del ensayo de descarga mostrado en la Tabla 1 indican que las baterías de litio secundarias que usan los materiales de electrodo positivo de los Ejemplos 1 a 5 tienen propiedades mejoradas con respecto a las baterías que usan los materiales de electrodo positivo de los ejemplos comparativos 1 a 5.

30 Por ejemplo, en el Ejemplo 1, se usó una mezcla de dos tipos de nanotubos de carbono con diámetros de fibra pequeños y grandes. En el Ejemplo comparativo 1, solo se usó un tipo de nanotubo de carbono con diámetro de fibra grande y con longitud de fibra larga. En el Ejemplo comparativo 2, solo se usó un tipo de nanotubo de carbono con diámetro de fibra grande y con longitud de fibra corta. En el Ejemplo comparativo 3, solo se usó un tipo de nanotubo de carbono con diámetro de fibra pequeño y longitud de fibra larga. En cada uno de los Ejemplos comparativos 4 y 5, solo se usó un tipo de nanotubo de carbono con el diámetro de fibra pequeño del mismo y con la longitud de fibra corta del mismo.

Los resultados de la evaluación de los Ejemplos comparativos 1 a 5 indican que la batería tiene un rendimiento excelente cuando contiene una gran cantidad del nanotubo de carbono con diámetro de fibra pequeño y el nanotubo de carbono con diámetro de fibra grande. Se considera que esto se atribuye a la conductividad del fosfato de hierro y litio de tipo olivino que son partículas del principio activo y a la excelencia en una red conductora de partículas.

5 Como en el caso de la batería del Ejemplo comparativo 5, la batería que contiene una cantidad absoluta grande de materiales conductores eléctricos tiene propiedades mejoradas.

10 Pero como se muestra en los Ejemplos 1 a 5, cuando se usó una mezcla de dos tipos de nanotubos de carbono con diámetros de fibra pequeños y grandes de los mismos, se obtuvieron resultados excelentes en el ensayo de descarga y en el ensayo de ciclo de vida. Esto se atribuye a una conductividad de electrones mejorada debida a la disposición de los nanotubos de carbono mezclados sobre la superficie de las partículas de principio activo y entre las partículas de principio activo.

15 Es más favorable variar la longitud de la fibra de los nanotubos de carbono y formar una red entre los nanotubos de carbono y las partículas dispuestas sobre la periferia de los mismos.

20 Los nanotubos de carbono de los Ejemplos 3 a 5 se enlazan con las superficies de las partículas del principio activo de electrodo positivo por la compositividad no por la resistencia al contacto entre las partículas de carbono sino por el enlace entre los átomos de carbono (C-C). Esta es la razón por la que las baterías de los Ejemplos 3 a 5 tienen una conductividad de electrones mejorada.

25 El negro de acetileno está presente sobre las superficies de las superficies de las partículas del principio activo del electrodo positivo y nanotubos de carbono. Por lo tanto, el negro de acetileno se enlaza no solo con el carbono que reviste las superficies de las partículas del principio activo del electrodo positivo, sino también con los nanotubos de carbono. Se considera que todas las partículas se revisten con dos capas del material eléctrico de material de carbono conductor.

30 Los resultados de la evaluación hecha en el ensayo de ciclo de vida en el que cada batería se cargó y descargó con una corriente elevada tuvo una tendencia similar a aquella de los resultados de la evaluación realizada en el ensayo de descarga. El ensayo de descarga y el ensayo de ciclo de vida demuestran que la batería de litio secundaria que usa el material de electrodo positivo de la presente invención presenta propiedades mejoradas.

35 Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente a modo de realizaciones específicas de la misma, se puede modificar, sin apartarse del espíritu y naturaleza del objeto de la invención según se define en las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un material de electrodo positivo para una batería de litio secundaria, que comprende un compuesto de óxido complejo como sustancia reactiva, tres tipos de material de carbono, y opcionalmente un enlazador, en el que:

un primer tipo de material de carbono en forma de grafeno o amorfa proporcionado como un revestimiento sobre la superficie de las partículas de la sustancia reactiva;

un segundo tipo de material de carbono que es negro de carbono; y

un tercer tipo de material de carbono que es un material de carbono fibroso provisto como una mezcla de al menos dos tipos de material de carbono fibroso diferentes en diámetro de fibra y/o longitud de fibra,

y en el que los enlaces se forman entre los átomos de carbono, facilitando de esta manera la conductividad de electrones; y en el que el compuesto de óxido complejo es un óxido complejo de fórmula general  $A_m M_n Z_z O_o N_n F_f$ , en el que:

• A representa un metal alcalino, preferentemente Li;

• M representa un metal de transición, y opcionalmente al menos un metal de no transición o una mezcla de los mismos; preferentemente M es Fe, Mn, V, Ti, Mo, Nb, W, Zn o una mezcla de los mismos, y opcionalmente un metal de no transición que es Mg o Al; más preferentemente, M es Fe;

• Z representa un elemento no metálico, preferentemente Z es P, S, Se, As, Si, Ge, B o una mezcla de los mismos;

• N es un átomo de nitrógeno;

• F es un átomo de flúor; y

•  $a \geq 0$ ,  $m \geq 0$ ,  $z \geq 0$ ,  $o > 0$ ,  $n \geq 0$  y  $f \geq 0$ , a, m, o, n, f y z estando seleccionados para asegurar la electroneutralidad del óxido complejo.

2. Un material de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sustancia reactiva es un compuesto de óxido de litio.

3. Un material de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto de óxido de litio comprende un metal que es un metal de transición; preferentemente Fe, Mn, V, Ti, Mo, Nb, W, Zn o una combinación de los mismos; más preferentemente Fe.

4. Un material de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de óxido de litio es un fosfato, un oxifosfato, un silicato, un oxisilicato o un fluorofosfato; preferentemente el óxido de litio es  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  o  $\text{LiFeSiO}_4$ ; más preferentemente el óxido de litio es  $\text{LiFePO}_4$ .

5. Un material de electrodo positivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que un espesor de la capa de revestimiento del material de carbono es 1 a 10 nm, preferentemente 2 a 4 nm; y/o en el que el negro de carbono es negro de carbono conductor; preferentemente negro de acetileno, Ketjen black o una combinación de los mismos.

6. Un material de electrodo positivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material de carbono fibroso es un nanotubo de carbono, una nanofibra de carbono o una combinación de los mismos; y en el que al menos dos tipos de material de carbono fibroso son diferentes en diámetro de fibra y longitud de fibra.

7. Un material de electrodo positivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que un primer tipo del material de carbono fibroso tiene diámetros de fibra de 5 a 15 nm y longitudes de fibra de 1 a 3  $\mu\text{m}$ , y un segundo tipo del material fibroso tiene diámetros de fibra de 70 a 150 nm y longitudes de fibra de 5 a 10  $\mu\text{m}$ .

8. Un material de electrodo positivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una cantidad combinada del negro de carbono y el material de carbono fibroso no es inferior al 2 % en peso para una cantidad total del material; y/o en el que una proporción en peso del negro de carbono y el material de carbono fibroso es (2 a 8)/(1 a 3), preferentemente 6/2.

9. Un material de electrodo positivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el enlazador es una resina que contiene flúor, preferentemente politetrafluoroetileno, polifluoruro de vinilideno, o fluorocaucho; una resina termoplástica, preferentemente polipropileno o polietileno; una resina de tipo en dispersión, preferentemente caucho de estireno-butadieno o polímero de ácido acrílico; o una combinación de los mismos.

10. Un método para preparar un material de electrodo positivo para una batería de litio secundaria, que comprende:

(a) proporcionar un compuesto de óxido complejo como sustancia reactiva;

(b) revestir la superficie de las partículas de la sustancia reactiva con un material de carbono en forma de grafeno o amorfa; y

(c) mezclar la sustancia reactiva revestida con negro de carbono, una mezcla de al menos dos tipos de material de carbono fibroso diferentes en diámetro de fibra y/o longitud de fibra, y opcionalmente un enlazador, en el que la etapa (c) se lleva a cabo mediante la técnica de composición de partículas de tipo de impacto por cizalla por compresión, y

5 en el que el compuesto de óxido complejo es un óxido complejo de fórmula general  $A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$ , en el que:

- A representa un metal alcalino, preferentemente Li;
- M representa un metal de transición, y opcionalmente al menos un metal de no transición o una mezcla de los mismos; preferentemente M es Fe, Mn, V, Ti, Mo, Nb, W, Zn o una mezcla de los mismos, y opcionalmente un metal de no transición que es Mg o Al; más preferentemente, M es Fe;
- Z representa un elemento no metálico, preferentemente Z es P, S, Se, As, Si, Ge, B o una mezcla de los mismos;
- N es un átomo de nitrógeno;
- F es un átomo de flúor; y
- $a \geq 0$ ,  $m \geq 0$ ,  $z \geq 0$ ,  $o > 0$ ,  $n \geq 0$  y  $f \geq 0$ , a, m, o, n, f y z estando seleccionados para asegurar la electroneutralidad del óxido complejo.

11. Un método según la reivindicación 10, en el que la sustancia reactiva es un compuesto de óxido de litio.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, que comprende además (d) calcinar la mezcla obtenida en la etapa (c), en el que:

la etapa (d) se lleva a cabo a una temperatura de 700 a 850 °C, preferentemente 720 °C; y/o  
 la etapa (d) se lleva a cabo durante un periodo de tiempo de 0,5 a 2 horas, preferentemente 1 hora; y/o  
 la etapa (d) se lleva a cabo en atmósfera inerte, preferentemente una atmósfera de argón.

13. Un método según la reivindicación 11, en el que el compuesto de óxido de litio comprende un metal que es un metal de transición; preferentemente Fe, Mn, V, Ti, Mo, Nb, W, Zn o una combinación de los mismos; más preferentemente Fe.

14. Un método según la reivindicación 11, en el que el compuesto de óxido de litio es un fosfato, un oxifosfato, un silicato, un oxisilicato o un fluorofosfato; preferentemente el óxido de litio es  $LiFePO_4$ ,  $LiMnPO_4$  o  $LiFeSiO_4$ ; más preferentemente el óxido de litio es  $LiFePO_4$ .

15. Una batería de litio secundaria que comprende el material de electrodo positivo como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

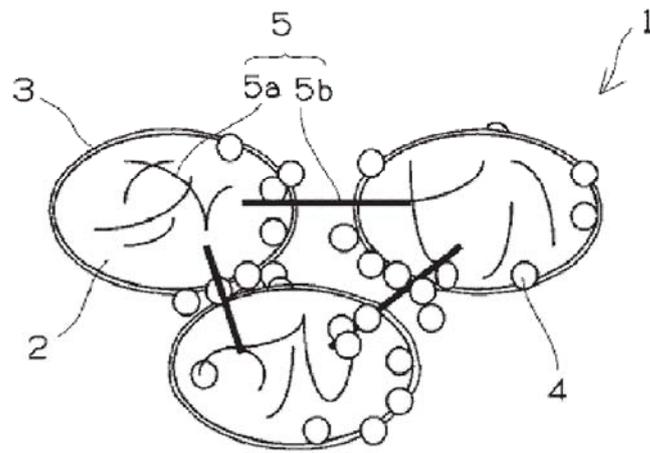


Figura 1

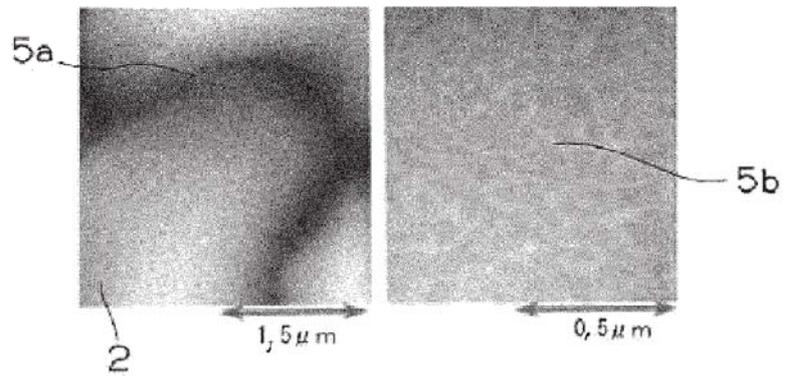


Figura 2