

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 714**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/13</b>	(2010.01) <b>C01G 53/00</b>	(2006.01)
<b>B60K 1/04</b>	(2006.01) <b>H01M 4/36</b>	(2006.01)
<b>B60L 11/18</b>	(2006.01) <b>H01M 4/525</b>	(2010.01)
<b>H01M 10/052</b>	(2010.01) <b>H01M 4/58</b>	(2010.01)
<b>H01M 10/056</b>	(2010.01) <b>H01M 4/587</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/139</b>	(2010.01) <b>H01M 4/02</b>	(2006.01)
<b>H01M 2/16</b>	(2006.01) <b>C01B 25/45</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)	
<b>C01G 49/00</b>	(2006.01)	
<b>C01G 51/00</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2014 PCT/CA2014/050803**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024127**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2014 E 14837607 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3036785**

54 Título: **Material de electrodo positivo para batería secundaria de litio**

30 Prioridad:

**21.08.2013 US 201361868296 P**

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

**06.11.2018**

73 Titular/es:

**HYDRO-QUÉBEC (50.0%)  
75 René-Lévesque Blvd. West  
Montréal, QC H2Z 1A4, CA y  
SEI CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SAWAI, TAKEHIKO;  
SAITO, SHINJI;  
URAO, KAZUNORI;  
HANAI, KAZUMA;  
ZAGHIB, KARIM;  
GUERFI, ABDELBAST y  
DONTIGNY, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 688 714 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 electrodo positivo para batería secundaria de litio

### Campo de la invención

5 La invención se refiere a un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, la invención se refiere a un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que va a usarse como una batería de vehículo.

### Antecedentes de la invención

10 En los últimos años, se desarrollaron baterías secundarias de litio que incluyen electrodos positivo y negativo formados usando un material que permite la inserción y extracción de iones de litio, teniendo como objetivo aplicaciones para vehículos. Ha sido un gran desafío implementar una batería secundaria de litio que logre alta densidad de energía, alta potencia de salida (carga/descarga de corriente grande), vida útil larga y seguridad alta.

15 Diversas soluciones tales como (1) mejoras en material de electrodo positivo/negativo (patente japonesa n.º 3867030, Sei KK); (2) mejoras en la lámina de colector (documento WO2011/049153, SEI Corporation); y (3) mejoras en el separador (PCT/JP2012/056998) se han propuesto para implementar una batería secundaria de litio de este tipo.

20 La densidad de energía y la potencia de salida de una batería secundaria de litio se mejoraron, por ejemplo, reduciendo el tamaño de partícula de las partículas de material activo del electrodo positivo/negativo, aumentando el área de superficie específica de material activo de partículas del electrodo positivo/negativo por medio de modificación de superficie o similar, o aumentando el área del electrodo mejorando el diseño del electrodo. Aunque estas medidas han abierto la puerta a una posibilidad de implementar una batería secundaria de litio que tiene como objetivo aplicaciones para vehículos, la mejora en densidad de energía, seguridad y vida útil es actualmente insuficiente.

25 Se han llevado a cabo una investigación y un desarrollo extensos para lograr una densidad de energía más alta. Por ejemplo, se han propuesto un aumento en tensión de carga de un material de electrodo positivo de LNMC rico en Ni ( $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co})\text{O}_2$ ), el uso de un compuesto de azufre que tiene alta densidad de energía teórica como material de electrodo positivo, y el uso de un material de electrodo negativo basado en aleación (o un óxido del mismo) que tiene propiedades semiconductoras. Se han propuesto también baterías de aire de litio como baterías de litio novedosas.

30 Una batería mixta de  $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co})\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$  se ha propuesto también en los resúmenes del 53<sup>rd</sup> Battery Symposium in Japan (p. 40, noviembre de 2012), Committee of Battery Technology, Electrochemical Society of Japan, ZAGHIB ET AL.: "JOURNAL OF POWER SOURCES", vol. 204, (145-4-2012), páginas 177-181, da a conocer un material de electrodo positivo que comprende partículas de  $\text{LiMnPO}_4$  recubiertas con una capa de  $\text{LiFePO}_4$ ; una capa de recubrimiento de carbono también está presente. La densidad de energía inicial de una batería de litio puede aumentarse temporalmente mediante los medios anteriores. Sin embargo, es difícil implementar el ciclo vital de 5.000 a 10.000 ciclos (10 años) requerido para aplicaciones de vehículos que necesitan mantenimiento a alta densidad de energía.

40 Un material de electrodo positivo de LNMC rico en Ni logra una descarga de corriente constante larga, pero no presenta características de tensión uniformes (es decir, generalmente presenta características de tensión que disminuyen desde la región de alta tensión). Una batería para vehículos debe presentar características de tensión uniformes desde el punto de vista de la calidad, alta potencia de salida y alta densidad de energía, características que no pueden lograrse cuando se usa un material de electrodo positivo de LNMC rico en Ni. Más específicamente, dado que una batería para vehículos se usa a una potencia constante, es imposible usar una batería para vehículos hasta una profundidad de descarga considerable.

45 Una batería mixta puede evitar inicialmente un descenso en potencia de salida debido al potencial mixto, pero muestra un descenso en potencia de salida según aumenta el número de ciclos de carga y descarga ya que el sitio de reacción se concentra en un material activo que tiene baja resistencia.

Una batería de litio con propiedades mejoradas, aunque evita los inconvenientes de los ejemplos precedentes, es por tanto deseable para una batería para vehículos.

### Sumario de la invención

50 Un objeto de la invención es proporcionar un material de electrodo positivo de batería secundaria de litio que puede lograr la alta densidad de energía y la alta potencia de salida requeridas para aplicaciones para vehículos, y puede aplicarse a una producción masiva.

En un aspecto, el material de electrodo positivo es un material de litio compuesto que incluye un primer material de litio compuesto en forma de partículas, una capa fina de un segundo compuesto de litio y una capa de material de

carbón en medio.

- El primer compuesto de litio comprende al menos un compuesto seleccionado de un compuesto de litio en capas, un compuesto de litio de tipo espinela o una combinación de los mismos. El compuesto de litio en capas puede ser  $\text{Li}(\text{Ni}_\alpha/\text{Mn}_\beta/\text{Co}_\gamma)\text{O}_2$  en capas  $\alpha$  (en el que  $\alpha+\beta+\gamma=1$ ). El compuesto de litio de tipo espinela puede ser  $\text{LiNi}_\delta\text{Mn}_\varepsilon\text{O}_4$  de tipo espinela (en el que  $\delta+\varepsilon=2$ ). Un compuesto que incluye un elemento entre los elementos de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica, o un óxido del mismo, o un compuesto de haluro de aluminio puede estar presente sobre la superficie de las partículas del compuesto en capas de litio y/o compuesto de litio de tipo espinela. Por ejemplo, un elemento dentro de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica puede seleccionarse de aluminio, molibdeno, titanio, circonio y azufre.
- 5 Obsérvese que la expresión " $\alpha+\beta+\gamma=1$ " significa que el número total de moles de átomos de Ni, Mn y Co es 1, y la expresión " $\delta+\varepsilon=2$ " significa que el número total de moles de átomos de átomos de Ni y Mn es 2. La definición anterior se aplica de forma similar a las expresiones " $\zeta+\eta+\theta=1$ " y " $\iota+\kappa+\lambda=1$ " a continuación. En las definiciones precedentes, cada una de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\iota$ ,  $\kappa$  y  $\lambda$  puede ser un número entero positivo (es decir, un número entero), una fracción positiva o puede ser cero (0), dado que se satisface la fórmula dada en la que aparece.
- 10 El segundo compuesto de litio comprende al menos un compuesto seleccionado de un compuesto de fosfato que contiene litio, un compuesto de silicato que contiene litio y combinaciones de los mismos. El compuesto de fosfato que contiene litio puede ser de  $\text{Li}\{\text{Fe}_\zeta/\text{Co}_\eta/\text{Mn}_\theta\}\text{PO}_4$  de tipo olivino (en el que  $\zeta+\eta+\theta=1$ ). El compuesto de silicato que contiene litio puede ser  $\text{Li}(\text{Fe}_\iota/\text{Co}_\kappa/\text{Mn}_\lambda)\text{SiO}_4$  (en el que  $\iota+\kappa+\lambda=1$ ).
- 15 Una capa de material de carbono seleccionada de una capa de material de carbono amorfo, una capa de material de carbono estructurado en forma de grafeno o una combinación de las mismas está presente sobre la superficie completa del primer compuesto de litio y el segundo compuesto de litio. El primer compuesto de litio está en forma de partículas y el segundo compuesto de litio forma una capa de película fina en parte o en la totalidad de la superficie de capa de material de carbono de las partículas de primer compuesto de litio revestidas. Según un aspecto, una segunda capa de material de carbono se presenta sobre la superficie completa del segundo compuesto de litio opuesto a la superficie en contacto con la capa de material de carbono que reviste las partículas de primer compuesto de litio.
- 20 El material de electrodo positivo de batería secundaria de litio puede incluir adicionalmente un material de carbono conductor, conjuntamente con el primer compuesto de litio y el segundo compuesto de litio que se recubren en su totalidad con la capa de material de carbono, y la segunda capa de material de carbono y la capa de superficie del material de carbono conductor pueden enlazarse por fusión.
- 25 Según otro aspecto, la invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende al menos un electrodo positivo de batería secundaria de litio tal como se define en cualquiera de las realizaciones anteriores, al menos un electrodo negativo de batería secundaria de litio, al menos un separador entre los electrodos positivo y negativo, y un electrolito.
- 30 Por ejemplo, la invención proporciona un material de electrodo positivo de batería secundaria de litio adaptado para su uso en la producción de un electrodo positivo de una batería secundaria de litio. La batería se configura de tal manera que al menos un electrodo positivo y al menos un electrodo negativo están enrollados o apilados mediante separadores, y están infiltrados con o inmersos en una disolución de electrolito inorgánico de forma que la inserción y extracción de iones de litio se produce repetidamente.
- 35 Según un aspecto adicional, la invención proporciona un método para la elaboración de un material de electrodo positivo de batería secundaria de litio que comprende las etapas de a) proporcionar partículas de un primer compuesto de litio, por ejemplo seleccionado de un compuesto de litio en capas, un compuesto de litio de tipo espinela y combinaciones de los mismos; b) formar una primera capa de material de carbono sobre las partículas proporcionadas en (a), seleccionándose el material de carbono preferiblemente de una capa de material de carbono amorfo, una capa de material de carbono estructurado en forma de grafeno o una combinación de las mismas, para proporcionar partículas recubiertas de carbono; c) formar una capa de película fina de un segundo compuesto de litio sobre parte o la totalidad de las partículas recubiertas de carbono proporcionadas en la etapa (b), seleccionándose el segundo compuesto de litio de, por ejemplo un compuesto de fosfato que contiene litio, un compuesto de silicato que contiene litio y combinaciones de los mismos; y d) recubrir la capa de película fina del segundo compuesto de litio con una segunda capa de material de carbono presente sobre la superficie total, en la que el material de carbono se selecciona preferiblemente de una capa de material de carbono amorfo, una capa de material de carbono estructurado en forma de grafeno o una combinación de las mismas.
- 40 Según todavía otro aspecto, la invención proporciona un método para la fabricación de una batería secundaria de litio. Según todavía otro aspecto, la invención contempla también el uso de una batería secundaria de litio de la invención en sustitución de baterías de iones de litio y en sistemas que demandan baterías recargables de energía alta, y por ejemplo, como baterías industriales, como baterías para vehículos (por ejemplo, vehículos eléctricos o híbridos), y en dispositivos de TI ubicuos.
- 45
- 50
- 55

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una vista esquemática que ilustra un ejemplo de un material de electrodo positivo según la invención.

La figura 2 es una vista ampliada de la zona A de la figura 1.

**Descripción detallada de realizaciones preferidas**

- 5 Se considera que las baterías mixtas de  $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co})\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$  muestran un decrecimiento en potencia de salida dado que la estructura cristalina de  $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co})\text{O}_2$  se deteriora, y la red del material conductor se destruye (es decir, los sitios de reacción se vuelven no uniformes) según se aumentan los números de ciclos de carga y descarga.

10 Específicamente, un óxido que tiene una estructura en capas (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co})\text{O}_2$ ) o un compuesto de tipo espinela permite la inserción y extracción repetidas de iones de litio para lograr la carga y descarga. Por el contrario, un compuesto de fosfato (por ejemplo,  $\text{LiFePO}_4$ ) o un compuesto de silicato es esencialmente un compuesto de unión de iones. En este caso, se cree que la inserción y extracción de iones de litio se produce por medio de un mecanismo que difiere de un óxido que tiene una estructura en capas o de un compuesto de tipo espinela. Por ejemplo, se ha encontrado recientemente que el  $\text{LiFePO}_4$  (polvo) permite la inserción y extracción de iones de litio a través de la estructura cristalina del área de superficie del polvo, y la velocidad de difusión de ión litio dentro del polvo se considera relativamente baja.

15 Cuando se mezclan simplemente materiales del electrodo positivo que difieren en mecanismo de inserción/extracción de iones de litio, se observan las características de cada material de electrodo positivo. Por tanto, cuando se implementa una batería para vehículos para la que se requiere alta potencia de salida, se produce una reacción de control debida a  $\text{LiFePO}_4$ , dando como resultado un decrecimiento en potencia de salida.

20 Se encontró que una batería que puede, por ejemplo, mantener una alta potencia de salida por encima de un intervalo de tensión amplio y/o presentar una alta densidad de energía puede obtenerse usando un óxido que tiene una estructura en capas o un compuesto de tipo espinela como un primer compuesto de litio particulado, formando una primera capa de material de carbono sobre la superficie del primer compuesto de litio particulado, y formando una capa de película fina de un compuesto que contiene litio de fosfato o de silicato (segundo compuesto de litio) sobre la primera capa de material de carbono. Una hipótesis incluirá las partículas de primer compuesto de litio que sirven como un sitio de reacción en una región de alta tensión, y la película de capa fina del segundo compuesto de litio que tiene un potencial de oxidación-reducción relativamente bajo que sirve como un sitio de reacción en una región de baja tensión durante la carga y descarga. Se encontró que una batería para vehículos puede mantener una alta potencia de salida formando una capa de película fina del segundo compuesto de litio de forma que no se produce un decrecimiento en potencia de salida, y no se limitan la inserción y extracción de iones de litio en el sitio de reacción.

La figura 1 es una vista esquemática que ilustra un ejemplo de un material de electrodo positivo según una realización de la invención. La figura 2 es una vista ampliada de la zona A en la figura 1.

35 Un material de electrodo positivo 1 se configura de tal forma que una capa de un primer material de carbono (amorfo y/o estructurado en forma de grafeno) 3a se forma sobre la superficie de un primer compuesto de litio particulado 2 que sirve como un núcleo o centro, una capa de película fina de un segundo compuesto de litio 4 se forma sobre la superficie de la capa de material de carbono 3a, y la película de capa fina del segundo compuesto de litio 4 se reviste adicionalmente con una capa de material de carbono 3b.

40 En la realización mostrada en la figura 1, el material de electrodo positivo 1 incluye adicionalmente un material de carbono conductor 5 junto con el primer compuesto de litio 1 en forma de una partícula y el segundo compuesto de litio 4 en forma de una película fina que se reviste cada uno completamente con las capas de material de carbono 3. La capa de material de carbono 3b y la capa de superficie del material de carbono conductor 5 se enlazan por fusión. El material de carbono conductor 5 es al menos un material seleccionado de un polvo de carbono conductor 5a y una fibra de carbono conductora 5b.

45 El polvo de carbono conductor 5a es preferiblemente al menos un polvo seleccionado de negro de acetileno, negro de Ketjen, y un polvo que incluye parcialmente un cristal de grafito. La fibra de carbono conductora 5b es preferiblemente al menos una fibra seleccionada de una fibra de carbono, una fibra de grafito, una fibra de carbono crecida en fase de vapor, una nanofibra de carbono y un nanotubo de carbono. El diámetro de la fibra de carbono es preferiblemente de 5 a 200 nm, y más preferiblemente de 10 a 100 nm. La longitud de la fibra de carbono es preferiblemente de 100 nm a 50  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 1 a 30  $\mu\text{m}$ .

50 La expresión "las capas de material de carbono 3b y la capa de superficie del material de carbono conductor 5 están unidas por fusión" quiere decir, por ejemplo, que las capas estructuradas en forma de grafeno 6 (véase la figura 2) presentes en la superficie de la capa de material de carbono 3b y la superficie del material de carbono conductor 5 se solapan entre sí. Esto hace posible las mejoras en la conductividad eléctrica. La capa del material de carbono 3b y la capa de superficie del material de carbono conductor 5 pueden unirse por fusión mezclando el material de carbono 3b y el material de carbono conductor 5, y calcinando la mezcla.

- 5 Cuando se mezcla una fuente de carbono (por ejemplo, lactosa) para efectuar una grafitización parcial, y después se implementa una formación de enlaces por fusión fiable, es preferible aplicar un método mecanoquímico en seco después de calcinar la mezcla. Cuando no se usa una fuente de carbono, la formación de enlaces por fusión puede implementarse por un método de calcinación dado que la temperatura de calcinación está cerca de la temperatura de escisión de enlaces carbono-carbono. Por el contrario, es preferible aplicar un método mecanoquímico cuando se mezcla una fuente de carbono.
- 10 El tamaño de partícula promedio de las partículas de primer compuesto de litio 2 varía desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ . El grosor de la capa de material de carbono 3a formada sobre la superficie de las partículas de primer compuesto de litio 2 varía desde aproximadamente 1 nm hasta aproximadamente 10 nm, y preferiblemente desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 5 nm. Si el grosor de la capa de material de carbono 3a excede de 10 nm, los iones de litio pueden no difundirse suficientemente en la superficie del material activo, es decir en el sitio de reacción. Como resultado, las características de potencia de salida de la batería de litio pueden deteriorarse. El grosor de la capa del segundo compuesto de litio 4 está, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 300 nm.
- 15 El primer compuesto de litio 2 es un compuesto particulado que sirve como un núcleo, o centro, para el material de electrodo. El primer compuesto de litio es preferiblemente un compuesto de litio en capas, un compuesto de litio de tipo espinela, o una mezcla de un compuesto de litio en capas y un compuesto de litio de tipo espinela.
- 20 Por ejemplo, el compuesto de litio en capas es un compuesto de intercalación en el que el litio se incorpora en un huésped molecular en el que se apilan láminas de  $\text{CoO}_2$  formadas compartiendo arista de octaedros de  $\text{CoO}_6$ . El compuesto en capas de litio que puede usarse en relación con las realizaciones de la invención se representa mediante  $\text{Li}(\text{Ni}_\alpha/\text{Mn}_\beta/\text{Co}_\gamma)\text{O}_2$  en capas  $\alpha$ , en el que  $\alpha+\beta+\gamma=1$ .
- El compuesto de litio de tipo espinela puede ser un óxido metálico que tiene una estructura de espinela, por ejemplo, representada por  $\text{LiNi}_8\text{Mn}_8\text{O}_4$ , en el que  $\delta+\varepsilon=2$ .
- 25 Ejemplos específicos del compuesto en capas de litio y el compuesto de litio de tipo espinela incluye  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}/\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MO}_3\text{-LiMO}_2$  (en el que  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ , o  $\text{Mn}$ ) (disolución sólida) y similares. Por ejemplo, el uso de  $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co})\text{O}_2$  o  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}/\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$  puede preferirse desde un punto de vista de las características electroquímicas, la seguridad y el coste.
- 30 En una realización, un compuesto que incluye un elemento seleccionado de los elementos de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica de los elementos, o un óxido del mismo, o un compuesto de haluro de aluminio está presente sobre la superficie de las partículas de primer compuesto de litio, por ejemplo compuesto de litio en capas o de tipo espinela. Cuando el compuesto anterior se presenta en el sitio de estructura reticular de la superficie del compuesto de litio en capas o de litio tipo espinela, puede reducirse la resistencia del material basado en Mn. Compuestos que contienen un elemento seleccionado de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica de los elementos son, por ejemplo, compuestos que incluyen un elemento seleccionado de Al, Mo, Ti, Zr y S. Ejemplos de compuestos de haluro de aluminio incluyen fluoruro de aluminio. Preferiblemente, la superficie de las partículas del compuesto de litio en capas o de litio tipo espinela se dopa con fluoruro de aluminio o similar en una razón de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 3% (en peso).
- 35 El segundo compuesto de litio 4 forma una película fina sobre la superficie de las partículas de primer compuesto de litio 2 a través de la capa de material de carbono 3a. El segundo compuesto de litio es, por ejemplo, un compuesto de fosfato que contiene litio, un compuesto de silicato que contiene litio, o una mezcla de un compuesto de fosfato que contiene litio y un compuesto de silicato que contiene litio. Por ejemplo, un compuesto de fosfato que contiene litio puede representarse por  $\text{Li}(\text{Fe}_\zeta/\text{Co}_\eta/\text{Mn}_\theta)\text{PO}_4$  de tipo olivino (en el que  $\zeta+\eta+\theta=1$ ). Un compuesto de silicato que contiene litio puede representarse por, por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Fe}_\iota/\text{Co}_\kappa/\text{Mn}_\lambda)\text{SiO}_4$  (en el que  $\iota+\kappa+\lambda=1$ ). Ejemplos específicos de tales compuestos incluyen  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiFe}_\zeta\text{Mn}_\theta\text{PO}_4$  (en el que  $\zeta+\theta=1$ ) y similares. Entre estos,  $\text{LiFePO}_4$  es preferible desde el punto de vista de los efectos logrados cuando se usan en combinación con el primer compuesto de litio.
- 40 Ejemplos de una combinación del primer compuesto de litio y el segundo compuesto de litio incluyen una combinación de  $\text{Li}(\text{Ni}_\alpha/\text{Mn}_\beta/\text{Co}_\gamma)\text{O}_2$  (en el que  $\alpha+\beta+\gamma=1$ ) y  $\text{LiFePO}_4$ , una combinación de  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}/\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$  y  $\text{LiFePO}_4$ , una combinación de  $\text{Li}(\text{Ni}_\alpha/\text{Mn}_\beta/\text{Co}_\gamma)\text{O}_2$  (en el que  $\alpha+\beta+\gamma=1$ ) y  $\text{Li}(\text{Fe}_\zeta/\text{Mn}_\theta)\text{PO}_4$  (en el que  $\zeta+\theta=1$ ), una combinación de  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}/\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$  y  $\text{Li}(\text{Fe}_\zeta\text{Mn}_\theta)\text{PO}_4$  (en el que  $\zeta+\theta=1$ ).
- 45 La superficie completa del primer compuesto de litio y el segundo compuesto de litio se reviste con la capa de material de carbono (carbono amorfo y/o estructurado en forma de grafeno). Específicamente, el primer compuesto de litio y el segundo compuesto de litio no entran en contacto físico directo entre sí (es decir, están físicamente aislados), pero están en contacto indirecto entre sí a través de la primera capa de material de carbono.
- 55 Ejemplos de métodos para formar la capa del segundo compuesto de litio sobre la superficie del primer compuesto de litio que está revestida con la capa de material de carbono incluyen un método de CVD de vacío, un método de sol-gel húmedo, un método mecanoquímico en seco, un método de mecanofusión.

- 5 Ejemplos de materiales de electrodo negativo para la batería de litio incluyen grafito artificial, materiales compuestos de electrodo negativo que incluyen silicio metálico, y similares. Pueden implementarse una capacidad alta, regeneración alta y una vida útil larga utilizando un material de electrodo negativo preparado recubriendo la superficie de un polvo de óxido de silicio que incluye silicio metálico con carbono conductor, formando un material compuesto del polvo resultante y un polvo grafitico (grafito artificial o polvo grafitizable) del que la superficie se reviste con carbono conductor, y uniendo el material compuesto y el carbono conductor (por ejemplo, negro de acetileno o nanotubos de carbono).
- 10 Se proporciona un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para aislar eléctricamente los dos electrodos entre sí, y para conservar la disolución de electrolito. El separador incluye, por ejemplo, una película de resina sintética, un separador formado de fibras o fibras inorgánicas, y similares. Ejemplos específicos de separadores incluyen una película de polietileno, una película de polipropileno, una tela tejida de polietileno, una tela no tejida de polietileno, una tela tejida de polipropileno, una tela no tejida de polipropileno, un separador formado de fibras de vidrio, un separador formado de fibras de celulosa, un separador formado de fibras de tereftalato de polietileno.
- 15 Una disolución de electrolito no acuosa que incluye una sal de litio, un polímero conductor de iones o similares se usa preferiblemente como la disolución de electrolito de la batería secundaria de litio en la que se sumergen el electrodo positivo y el electrodo negativo. Una capa de polímero sólido conductor de iones puede sustituir también el separador y la disolución de electrolito en una batería en estado sólido.
- 20 Ejemplos del disolvente no acuoso incluido en la disolución de electrolito no acuosa que incluye una sal de litio incluyen carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de metiltilo (MEC) o una combinación de dos o más de cualquiera de los disolventes no acuosos precedentes.
- Ejemplos de sales de litio que pueden disolverse en el disolvente no acuoso incluyen hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), trifluorometanosulfonato de litio ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ) o combinaciones de los mismos.
- 25 El material de electrodo de batería secundaria de litio según una realización de la invención puede incluir un aglutinante que es física y químicamente estable en las condiciones internas de la batería. Ejemplos de aglutinantes incluyen resinas que contienen flúor tales como politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) y caucho fluorado, y resinas termoplásticas tales como polipropileno y polietileno. Ejemplos adicionales de aglutinantes incluyen materiales de resinas acrílicas, materiales basados en estireno-butadieno.
- 30 La batería secundaria de electrodo de litio incluye el material de electrodo anterior y un elemento adicional opcional. Ejemplos de tal elemento adicional incluyen un colector para recoger corriente del material de electrodo. Ejemplos de colectores incluyen una película metálica fina. Un colector de electrodo positivo es, por ejemplo, una lámina de aluminio. Un colector de electrodo negativo es, por ejemplo, una lamina de cobre. Dado que el primer compuesto de litio en el que la primera capa de material de carbono (amorfo y/o estructurado en forma de grafeno) está presente en forma de partículas, y el segundo compuesto de litio forma una capa de película fina sobre parte o la totalidad de la superficie de las partículas de primer compuesto de litio, las partículas de primer compuesto de litio sirven como un sitio de reacción en una región de alta tensión, y la película de capa fina del segundo compuesto de litio que tiene un potencial de oxidación-reducción relativamente bajo sirve como un sitio de reacción en una región de baja tensión durante la carga y descarga. Por tanto, es posible implementar una batería que incluye un material de electrodo positivo de batería secundaria de litio según un aspecto de la invención que puede mantener una alta potencia de salida por encima de un intervalo de tensión amplio, y presenta una alta densidad de energía.
- 35 40 Cuando un compuesto que incluye un elemento entre los elementos de los grupos 3 a 6 en la tabla periódica, o un óxido de los mismos, o un compuesto de haluro de aluminio está presente en la superficie de las partículas de primer compuesto de litio, es posible reducir la resistencia de un material basado en Mn, y evitar potencialmente una situación en la que el primer compuesto de litio cristalice o se rompa durante la carga y descarga debido a un aumento en la tensión.
- 45 Cuando el material de electrodo positivo de batería secundaria de litio incluye adicionalmente un material de carbono conductor junto con el primer compuesto de litio y el segundo compuesto de litio que se reviste completamente con las capas de material de carbono primero y segundo (carbono amorfo y/o estructurado en forma de grafeno), y la segunda capa material de carbono y la capa de superficie del material de carbono conductor se enlazan por fusión, es posible evitar la destrucción de la red de conducción electrónica debida a la expansión y contracción del electrodo, logrando de este modo una vida útil larga. El material de tipo olivino no experimenta fácilmente desoxidación, y puede contribuir significativamente a evitar la inestabilidad térmica de una batería, mejorando de este modo la seguridad de la batería secundaria de litio.

## 55 Ejemplos

### Ejemplo 1

Se proporcionó  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}/\text{Co}_{1/3}/\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  como el material de electrodo positivo de batería secundaria de litio.

Li(Ni<sub>1/3</sub>/Co<sub>1/3</sub>/Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> estaba en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula promedio de 5 a 8 μm, y se proporcionaron partículas de cerámica (por ejemplo, AlF<sub>3</sub>) en la superficie de las partículas de Li(Ni<sub>1/3</sub>/Co<sub>1/3</sub>/Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> con el fin de evitar generación de gas y similares.

5 Se revistió la superficie de las partículas de Li(Ni<sub>1/3</sub>/Co<sub>1/3</sub>/Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> con una resina grafitizable, y se calcinó a de 400 a 500°C (a los que el compuesto no se descompuso) para cubrir la superficie de las partículas de Li(Ni<sub>1/3</sub>/Co<sub>1/3</sub>/Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> con una capa de carbono amorfo que tiene un grosor de 2 a 5 nm.

10 Se formó una película fina de LiFePO<sub>4</sub> sobre la superficie de la capa de carbono amorfo mediante un método en fase sólida calentando oxalato de hierro y fosfato de litio a de 600 a 650°C en una atmósfera de gas argón a presión normal para producir un material de litio compuesto. El grosor de la película fina fue de 200 nm y la razón de la película fina fue del 20% (en peso).

15 Se mezclaron una cantidad de 84 partes en peso del material de litio compuesto, y una mezcla de 8 partes en peso de carbono conductor y 2 partes en peso de fibras de carbono conductoras (material conductor), en una disolución acuosa de lactosa, se secaron, y se calcinaron a de 400 a 500°C. Después, se enlazaron la capa de superficie del material de litio compuesto y la capa de superficie del material conductor por fusión mediante mecanofusión, usando el calor generado por fuerzas de cizalladura entre polvos en la superficie de contacto de material de carbono.

20 Se añadió una cantidad de 6 partes en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) al material de electrodo positivo resultante. Después de la adición de N-metilpirrolidona (disolvente de dispersión), la mezcla se amasó para preparar una suspensión de electrodo positivo. La suspensión se aplicó a una lámina de aluminio que tiene un grosor de 20 μm para obtener un electrodo positivo que tiene un grosor de 160 μm (incluyendo la lámina de aluminio).

25 Se obtuvo un electrodo negativo proporcionado opuesto al electrodo positivo según se describe a continuación. Se mezclaron un material de electrodo negativo (grafito artificial), un material conductor, una disolución acuosa de celulosa de carboximetilo celulosa (CMC) y una disolución de material basado en estireno-butadieno (SBR) (aglutinante) para preparar una suspensión. Se aplicó la suspensión a una lámina de cobre de 10 μm para obtener un electrodo negativo que tiene un grosor de 100 μm (incluyendo la lámina de cobre).

30 Se cortaron el electrodo positivo y el electrodo negativo a dimensiones predeterminadas. Se apilaron cinco electrodos positivos y seis electrodos negativos, separadores de tela no tejida que separaban cada uno de los electrodos positivos y negativos. Después de soldar un terminal, se envolvieron los electrodos con una película laminada para obtener una batería laminada. Se preparó una disolución disolviendo hexafluorofosfato de litio (LiPF<sub>6</sub>) en una mezcla disolvente que contiene carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de dietilo (DEC), se usó a una concentración de 1 mol/l como disolución de electrolito. Se usó una película de resina de polietileno (PE) que tiene un grosor de 40 μm como separador. Después de inyectar la disolución de electrolito, se selló la película de laminado mediante soldadura, y se cargó la batería para obtener una batería de litio de 3,6 V-700 mAh.

35 Se llevó a cabo una prueba de ciclo usando la batería resultante (1 ciclo: descarga de potencia constante de 1,5 W, corte de 2,5 V y carga de 4,1 V (700 mA) CC/CV). La tabla 1 muestra los resultados de medidas para la razón (razón de retención de Wh) de la capacidad de Wh del ciclo 1000° frente a la capacidad de Wh inicial.

## Ejemplo 2

40 Se produjo un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó Li(Ni<sub>0,5</sub>/Mn<sub>1,5</sub>)O<sub>4</sub> en vez de Li(Ni<sub>1/3</sub>/Co<sub>1/3</sub>/Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>. Se produjo una batería de litio laminada como en el ejemplo 1 usando el electrodo positivo resultante y se produjo también un electrodo negativo como en el ejemplo 1. La batería de litio resultante fue una batería de litio de 4,5 V-600 mAh.

45 Se llevó a cabo una prueba de ciclo usando la batería resultante (1 ciclo: descarga de potencia constante de 3,0 W, corte de 2,7 V y carga de 4,8 V (600 mA) CC/CV). La tabla 1 muestra los resultados de medidas para la razón (razón de retención de Wh) de la capacidad de Wh del ciclo 1000° frente a la capacidad de Wh inicial.

## Ejemplo comparativo 1

50 Se revistió la superficie de partículas de Li(Ni/Co/Mn)O<sub>2</sub> con la capa de carbono amorfo de la misma manera que en el ejemplo 1. Se proporcionó un polvo de LiFePO<sub>4</sub>, y se mezcló simplemente con las partículas de Li(Ni/Co/Mn)O<sub>2</sub> y el material conductor para obtener un electrodo positivo. La razón de mezclado (razón en peso) de cada componente fue la misma que se empleó en el ejemplo 1. Se produjo una batería de litio laminada de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el electrodo positivo resultante y un electrodo negativo que se produjo de la misma manera que para el ejemplo 1. La batería de litio resultante fue una batería de litio de 3,8 V-700 mAh.

55 Una prueba de ciclo se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1 usando la batería resultante. La tabla 1 muestra los resultados de medida para la razón (razón de retención de Wh) de la capacidad de Wh del ciclo 1000° frente a la capacidad de Wh inicial.

**Ejemplo comparativo 2**

5 Se revistió la superficie de partículas de  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}/\text{Mn}_{1,5})\text{O}_4$  con una capa de carbono amorfo de la misma manera que se consiguió en el ejemplo 1. Se proporcionó un polvo de  $\text{LiFePO}_4$ , y se mezcló simplemente con las partículas de  $\text{LiNi}_{0,5}/\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  y el material conductor para obtener un material de electrodo positivo. La razón de mezclado (razón en peso) de cada componente fue la misma que aquella empleada en el ejemplo 2. Se produjo una batería de litio laminada de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el electrodo positivo resultante y un electrodo negativo que se produjo también de la misma manera que para el ejemplo 1. La batería de litio resultante fue una batería de litio de 4,1 V-500 mAh.

10 Se llevó a cabo una prueba de ciclo de la misma manera que en el ejemplo 1 usando la batería resultante. La tabla 1 muestra los resultados de medida para la razón (razón de retención de Wh) de la capacidad de Wh del ciclo 1000° frente a la capacidad de Wh inicial.

Tabla 1. Razón (%) de capacidad de Wh en el ciclo 1000° frente a capacidad de Wh inicial

	Ejemplo		Ejemplo comparativo	
	1	2	1	2
Razón de retención de Wh (%)	96	92	73	76

15 Los resultados mostrados en la tabla 1 confirmaron que las baterías de litio de los ejemplos 1 y 2 en los que se formó la película fina de  $\text{LiFePO}_4$  sobre la superficie de material de núcleo, pudieron mantener una continuidad de potencial mixto sin mostrar control de reacción debido a  $\text{LiFePO}_4$ , en comparación con las baterías de litio de los ejemplos comparativos 1 y 2 en los que los materiales del electodos simplemente se mezclaron en la misma razón de mezclado. Las baterías de litio de los ejemplos comparativos 1 y 2 pudieron evitar inicialmente un descenso en la potencia de salida (SOC) debido al potencial mixto, pero mostraron un descenso en la potencia de salida según a medida que se deterioraba la estructura cristalina de  $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co})\text{O}_2$ , y la red del material conductor se destruyó (es decir, los sitios de reacción se volvieron no uniformes) a medida que aumentaba el número de ciclos de carga y descarga. Como resultado, se perdió la continuidad de potencial mixto, y se produjo un descenso en la potencia de salida.

20 Se obtuvieron efectos similares cuando al usar un compuesto en capas que tiene una razón de mezclado de elementos diferente, o al usar un compuesto de tipo olivino que incluye Co y/o Mn en vez de Fe, o al usar un compuesto de ácido silícico en vez de un compuesto de fosfato.

25 El material de electrodo de batería secundaria de litio según las realizaciones de la invención hace posible la implementación de una batería secundaria de litio que, por ejemplo, presenta una alta potencia de salida y una alta densidad de energía, tiene un ciclo vital de 5000 a 10.000 ciclos (10 años), y puede usarse como una batería industrial (por ejemplo, batería para vehículos).

30 **Lista de números de referencia**

- 1 Material de electrodo positivo
- 2 Primer compuesto de litio
- 3 Capas de material de carbono (carbono amorfo y/o estructurado en forma de grafeno)
  - 3a Primera capa de material de carbono
  - 35 3b Segunda capa de material de carbono
- 4 Segundo compuesto de litio
- 5 Material de carbono conductor
  - 5a Material en polvo de carbono conductor
  - 5b Material de fibras de carbono conductor
- 40 6 Capa estructurada en forma de grafeno.

A continuación en el presente documento, se describen divulgaciones adicionales de la invención.

- 1. Material de electrodo positivo que es un material de litio compuesto que comprende:
  - un primer material de litio compuesto en forma de partículas;

una primera capa de material de carbono presente en la superficie completa de las partículas de primer compuesto de litio;

un segundo compuesto de litio que forma una capa de película fina sobre parte o la totalidad de una superficie de la primera capa de material de carbono; y

5 una segunda capa de material de carbono presente en la superficie completa de la capa de película fina del segundo compuesto de litio,

en el que el material de carbono de las capas de material de carbono primera y segunda se selecciona independientemente de material de carbono amorfo, material de carbono estructurado en forma de grafeno o una combinación de los mismos; y

10 en el que los compuestos de litio primero y segundo no están en contacto físico directo.

2. Material de electrodo positivo de la realización 1, en el que el primer compuesto de litio comprende un compuesto de litio en capas, un compuesto de litio de tipo espinela o una combinación de los mismos.

3. Material de electrodo positivo según la realización 2, en el que el compuesto en capas de litio es un  $\text{Li}(\text{Ni}_\alpha/\text{Mn}_\beta/\text{Co}_\gamma)\text{O}_2$  en capas  $\alpha$ , en el que  $\alpha+\beta+\gamma=1$ ;

15 4. Material de electrodo positivo según la realización 2, en el que el compuesto de litio de tipo espinela es un  $\text{Li}(\text{Ni}_\delta/\text{Mn}_\epsilon)\text{O}_4$  de tipo espinela, en el que  $\delta+\epsilon=2$ .

5. Material de electrodo positivo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que comprende además un compuesto que incluye un elemento seleccionado de los elementos de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica, o un óxido del mismo, o un compuesto haluro de aluminio, estando dicho compuesto presente sobre la superficie de las partículas de primer compuesto de litio.

20 6. Material de electrodo positivo según la realización 5, en el que el elemento seleccionado de los elementos de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica es aluminio, molibdeno, titanio, circonio o azufre.

7. Material de electrodo positivo según la realización 5, en el que el compuesto haluro de aluminio es fluoruro de aluminio.

25 8. Material de electrodo positivo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que el segundo compuesto de litio comprende un compuesto de fosfato que contiene litio, un compuesto de silicato que contiene litio o una combinación de los mismos.

9. Material de electrodo positivo según la realización 8, en el que el compuesto de fosfato que contiene litio es  $\text{Li}(\text{Fe}_\zeta/\text{Co}_\eta/\text{Mn}_\theta)\text{PO}_4$  de tipo olivino, en el que  $\zeta+\eta+\theta=1$ .

30 10. Material de electrodo positivo según la realización 8, en el que el compuesto de silicato que contiene litio es  $\text{Li}(\text{Fe}_\iota/\text{Co}_\kappa/\text{Mn}_\lambda)\text{SiO}_4$ , en el que  $\iota+\kappa+\lambda=1$ .

11. Material de electrodo positivo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 10, que comprende además un material de carbono conductor, en el que la segunda capa de material de carbono y una capa de superficie del material de carbono conductor se enlazan por fusión.

35 12. Material de electrodo positivo según la realización 11, en el que la formación de enlaces por fusión se implementa mediante al menos un método seleccionado de calcinación y métodos mecanoquímicos.

13. Material de electrodo positivo según la realización 11 ó 12, en el que el material de carbono conductor comprende al menos un material de carbono conductor seleccionado de polvos de carbono conductores y fibras de carbono conductoras.

40 14. Material de electrodo positivo según la realización 13, en el que el polvo de carbono conductor comprende al menos un polvo seleccionado de negro de acetileno, negro de Ketjen, y un polvo que incluye parcialmente un cristal de grafito.

45 15. Material de electrodo positivo según la realización 13, en el que la fibra de carbono conductora comprende al menos una fibra seleccionada de fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de carbono crecidas en fase de vapor, nanofibras de carbono y nanotubos de carbono.

16. Material de electrodo positivo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 15, para su uso en la producción de un electrodo positivo de una batería secundaria de litio.

17. Electrodo positivo que comprende un material de electrodo positivo tal como se define en una cualquiera de las realizaciones 1 a 15.

18. Electrodo positivo de la realización 17, que comprende además un aglutinante.
19. Electrodo positivo de realización 18, en el que el aglutinante se selecciona de resinas que contienen flúor (tal como politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) y caucho fluorado), resinas termoplásticas (tal como polipropileno y polietileno), materiales de resinas acrílicas, materiales basados en estireno-butadieno, y combinaciones de las mismas.
20. Electrodo positivo de una cualquiera de las realizaciones 17 a 19, que comprende además un colector de corriente.
21. Batería secundaria de litio que comprende al menos un electrodo positivo tal como se define en una cualquiera de las realizaciones 17 a 20, al menos un electrodo negativo y al menos un electrolito.
22. Batería secundaria de litio según la realización 21, que comprende además al menos un separador apilado en medio de los electrodos positivo y negativo, y una disolución electrolítica en la que se sumergen los electrodos positivo y negativo.
23. Batería secundaria de litio según la realización 21 ó 22, en la que el electrodo negativo comprende un material seleccionado de grafito artificial, un material de electrodo negativo compuesto que incluye silicio metálico, un material compuesto de un polvo de óxido de silicio/silicio metálico recubierto con conductor de carbono y un polvo grafitico recubierto con conductor de carbono.
24. Batería secundaria de litio según la realización 22 ó 23, en la que el separador se selecciona de una película de resina sintética y un separador formado de fibras o fibras inorgánicas.
25. Batería secundaria de litio según la realización 22 ó 23, en la que el separador se selecciona de una película de polietileno, una película de polipropileno, una tela tejida de polietileno, una tela no tejida de polietileno, una tela tejida de polipropileno, una tela no tejida de polipropileno, un separador formado de fibras de vidrio, un separador formado de fibras de celulosa, y un separador formado de fibras de tereftalato de polietileno.
26. Batería secundaria de litio según una cualquiera de las realizaciones 21 a 25, en la que el electrolito es una disolución de electrolito no acuosa que incluye un disolvente no acuoso y al menos una sal de litio, o un polímero conductor de iones.
27. Batería secundaria de litio según la realización 26, en la que el disolvente no acuoso es un carbonato de alquilo o una mezcla de carbonatos de alquilo.
28. Batería secundaria de litio según la realización 27, en la que el disolvente no acuoso se selecciona de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de metiletilo (MEC) y combinaciones de los mismos.
29. Batería secundaria de litio según una cualquiera de las realizaciones 26 a 28, en la que la sal de litio se selecciona de hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), trifluorometanosulfonato de litio ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_4$ ).
30. Método para la fabricación de un material de electrodo positivo tal como se define en una cualquiera de las realizaciones 1 a 15, que comprende las etapas de:
- proporcionar partículas de primer compuesto de litio;
  - formar la primera capa de material de carbono sobre la superficie completa de las partículas proporcionada en (a), para proporcionar partículas recubiertas de carbono;
  - formar una capa de película fina del segundo compuesto de litio en parte o la totalidad de las partículas recubiertas de carbono proporcionadas en la etapa (b); y
  - recubrir una superficie completa de la capa de película fina del segundo compuesto de litio con la segunda capa de material de carbono, para proporcionar el material de electrodo positivo.
31. Método de realización 30, que comprende además mezclar el material de etapa (d) con un material de carbono conductor, y enlazar por fusión el material de carbono conductor y la segunda capa de material de carbono.
32. Método de realización 30 o 31, que comprende además mezclar la partícula proporcionada en etapa (a) con un compuesto que comprende un elemento seleccionado de los elementos de los grupos 3 a 6 en la tabla periódica, o un óxido del mismo, o un compuesto haluro de aluminio.
33. Sistema que comprende un material de electrodo positivo tal como se define en una cualquiera de las realizaciones 1 a 16, un electrodo positivo tal como se define en una cualquiera de las realizaciones 17 a 20, o una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones 21 a 29.

34. Uso de una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones 21 a 29, como una batería industrial.
35. Uso de una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones 21 a 29, como una batería para vehículos.
- 5 36. Uso de una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones 21 a 29, en vehículos eléctricos o híbridos o en dispositivos de TI ubicuos.

## REIVINDICACIONES

1. Material de electrodo positivo que es un material de litio compuesto que comprende:
  - un primer compuesto de litio en forma de partículas;
  - una primera capa de material de carbono presente en la superficie completa de las partículas de primer compuesto de litio;
  - un segundo compuesto de litio que forma una capa de película fina sobre parte o la totalidad de una superficie de la primera capa de material de carbono; y
  - una segunda capa de material de carbono presente en la superficie completa de la capa de película fina del segundo compuesto de litio,
- en el que el material de carbono de las capas de material de carbono primera y segunda se selecciona independientemente de material de carbono amorfo, material de carbono estructurado en forma de grafeno o una combinación de los mismos;
- en el que el primer compuesto de litio comprende un óxido que tiene una estructura en capas, un compuesto de litio de tipo espinela o una combinación de los mismos;
- en el que el segundo compuesto de litio comprende un compuesto de fosfato que contiene litio, un compuesto de silicato que contiene litio o una combinación de los mismos; y
- en el que los compuestos de litio primero y segundo no están en contacto físico directo.
2. Material de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el compuesto en capas de litio es un  $\text{Li}(\text{Ni}_\alpha/\text{Mn}_\beta/\text{Co}_\gamma)\text{O}_2$  en capas  $\alpha$ , en el que  $\alpha+\beta+\gamma=1$ ; el compuesto de litio de tipo espinela es un  $\text{Li}(\text{Ni}_\delta/\text{Mn}_\varepsilon)\text{O}_4$  de tipo espinela, en el que  $\delta+\varepsilon=2$ .
3. Material de electrodo positivo según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además un compuesto que incluye un elemento seleccionado de los elementos de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica, o un óxido del mismo, o un compuesto haluro de aluminio, preferiblemente fluoruro de aluminio, estando dicho compuesto presente sobre la superficie de las partículas de primer compuesto de litio, preferiblemente el elemento seleccionado de los elementos de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica es aluminio, molibdeno, titanio, circonio o azufre.
4. Material de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto de fosfato que contiene litio es un  $\text{Li}(\text{Fe}_\zeta/\text{Co}_\eta/\text{Mn}_\theta)\text{PO}_4$  de tipo olivino, en el que  $\zeta+\eta+\theta=1$ ; el compuesto de silicato que contiene litio es  $\text{Li}(\text{Fe}_\iota/\text{Co}_\kappa/\text{Mn}_\lambda)\text{SiO}_4$ , en el que  $\iota+\kappa+\lambda=1$ .
5. Material de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además un material de carbono conductor, en el que la segunda capa de material de carbono y una capa de superficie del material de carbono conductor se enlazan por fusión, preferiblemente mediante al menos un método seleccionado de calcinación y métodos mecanoquímicos.
6. Material de electrodo positivo según la reivindicación 5, en el que el material de carbono conductor comprende al menos un material de carbono conductor seleccionado de polvos de carbono conductores y fibras de carbono conductoras.
7. Material de electrodo positivo según la reivindicación 6, en el que el polvo de carbono conductor comprende al menos un polvo seleccionado de negro de acetileno, negro de Ketjen y un polvo que incluye parcialmente un cristal de grafito.
8. Material de electrodo positivo según la reivindicación 6, en el que la fibra de carbono conductora comprende al menos una fibra seleccionada de fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de carbono crecidas en fase de vapor, nanofibras de carbono y nanotubos de carbono.
9. Electrodo positivo que comprende un material de electrodo positivo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y un colector de corriente.
10. Electrodo positivo según la reivindicación 9, que comprende además un aglutinante, preferiblemente un aglutinante seleccionado de resinas que contienen flúor (tal como politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) y caucho fluorado), resinas termoplásticas (tal como polipropileno y polietileno), materiales de resinas acrílicas, materiales basados en estireno-butadieno, y combinaciones de los mismos.
11. Batería secundaria de litio que comprende al menos un electrodo positivo tal como se define en la reivindicación 9 ó 10, al menos un electrodo negativo y al menos un electrolito, preferiblemente el electrodo

negativo comprende un material seleccionado de grafito artificial, un material de electrodo negativo compuesto que incluye silicio metálico, un material compuesto de un polvo de óxido de silicio/silicio metálico recubierto con carbono conductor y un polvo grafitico recubierto con carbono conductor.

- 5 12. Batería secundaria de litio según la reivindicación 11, que comprende además al menos un separador apilado en medio de los electrodos positivo y negativo, y una disolución electrolítica en la que se sumergen los electrodos positivo y negativo, preferiblemente el separador es una película de resina sintética, o un separador formado de fibras o fibras inorgánicas, o es una película de polietileno, una película de polipropileno, una tela tejida de polietileno, una tela no tejida de polietileno, una tela tejida de polipropileno, una tela no tejida de polipropileno, un separador formado de fibras de vidrio, un separador formado de fibras de celulosa y un separador formado de fibras de tereftalato de polietileno.
- 10
13. Batería secundaria de litio según la reivindicación 11 ó 12, en la que el electrolito es una disolución electrolítica no acuosa que incluye un disolvente no acuoso y al menos una sal de litio, o un polímero conductor de iones, preferiblemente el disolvente no acuoso es un carbonato de alquilo o una mezcla de carbonatos de alquilo, opcionalmente el disolvente no acuoso se selecciona de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de metiletilo (MEC), y combinaciones de los mismos.
- 15
14. Batería secundaria de litio según la reivindicación 13, en el que la sal de litio se selecciona de hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), trifluorometanosulfonato de litio ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_4$ ).
- 20 15. Método para la elaboración de un material de electrodo positivo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las etapas de:
- a) proporcionar partículas de primer compuesto de litio;
- b) formar la primera capa de material de carbono sobre la superficie completa de las partículas proporcionadas en (a), para proporcionar partículas recubiertas de carbono;
- 25 c) formar una capa de película fina del segundo compuesto de litio sobre parte o la totalidad de las partículas recubiertas de carbono proporcionadas en la etapa (b); y
- d) recubrir una superficie completa de la capa de película fina del segundo compuesto de litio con la segunda capa de material de carbono, para proporcionar el material de electrodo positivo.
- 30 16. Método según la reivindicación 15, que comprende además mezclar el material de la etapa (d) con un material de carbono conductor, y enlazar por fusión el material de carbono conductor y la segunda capa de material de carbono.
17. Método según la reivindicación 15 ó 16, que comprende además mezclar la partícula proporcionada en la etapa (a) con un compuesto que comprende un elemento seleccionado de los elementos de los grupos 3 a 6 en la tabla periódica, o un óxido de los mismos, o un compuesto haluro de aluminio.
- 35 18. Uso de una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, como una batería industrial, una batería para vehículos, o en vehículos eléctricos o híbridos o en dispositivos de TI ubicuos.

Figura 1

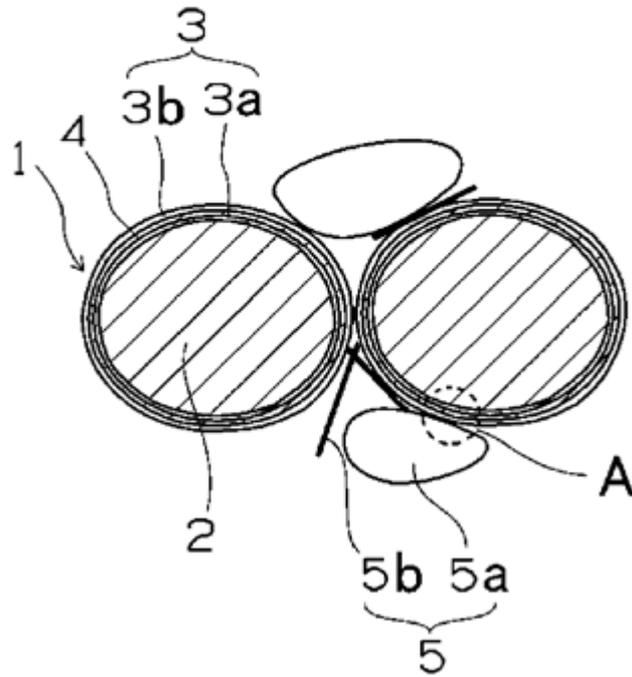


Figura 2

