

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 356**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/505** (2010.01)

**H01M 4/04** (2006.01)

**H01M 4/139** (2010.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 4/525** (2010.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 4/485** (2010.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

**H01M 4/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2017 PCT/CN2017/098785**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2018 WO18209837**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2017 E 17800353 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3429000**

54 Título: **Material activo positivo modificado y su método de preparación y dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica**

30 Prioridad:

**15.05.2017 CN 201710338992**

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

**04.11.2020**

73 Titular/es:

**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED (100.0%)**

**No. 2 Xin'gang Road, Zhangwan Town, Jiaocheng District**

**Ningde City Fujian 352100, CN**

72 Inventor/es:

**DU, RUI;**

**LIU, NA;**

**LIU, YONGCHAO;**

**WANG, SIHUI;**

**XU, ZHONGLING y**

**YANG, CHAO**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 791 356 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 activo positivo modificado y su método de preparación y dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica

## Campo técnico

[0001] La divulgación se refiere al campo de los dispositivos de almacenamiento de energía, y más particularmente, a un material activo de electrodo positivo modificado y un método para preparar el mismo, así como un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica.

## ANTECEDENTES

[0002] En los últimos años, con el rápido crecimiento de los productos electrónicos inteligentes, el desarrollo de baterías de iones de litio que tienen una alta densidad de energía y un alto rendimiento de seguridad se ha convertido en el foco del personal de investigación y desarrollo (I + D). Entre otros, materiales ternarios a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (materiales catódicos  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ricos en níquel, también conocidos como "materiales ternarios NCM ricos en Ni", han estado muy preocupados debido a su alta capacidad y bajo costo. Sin embargo, en aplicaciones prácticas, los materiales ternarios NCM ricos en Ni tienen una estructura superficial inestable, y las reacciones secundarias se aceleran en la interfaz cátodo/electrolito rica en Ni debido a la alta actividad oxidativa de los iones  $\text{Ni}^{4+}$ , lo que lleva a la generación de gas, especialmente a altas temperaturas. temperaturas e impacto en el rendimiento de seguridad de la batería de iones de litio.

[0003] Actualmente, la principal solución para resolver estos problemas es para cubrir la superficie de material ternario NCM rico en Ni con una capa de recubrimiento y formar un recubrimiento en su superficie. La capa de recubrimiento puede reducir efectivamente el contacto directo de los materiales ternarios NCM ricos en Ni con electrolitos e inhibir las reacciones secundarias. Sin embargo, es difícil cubrir uniformemente la superficie de materiales ternarios NCM ricos en Ni mediante métodos de recubrimiento convencionales. Como resultado, el recubrimiento tiene efectos de inhibición muy limitados sobre la reacción secundaria entre los materiales ternarios NCM ricos en Ni y el electrolito, y por lo tanto no puede resolver el problema fundamentalmente.

[0004] El documento WO 2017/025007 A1 describe material activo de electrodo positivo para batería secundaria de iones de litio, y describe particularmente un material activo de cátodo con una estructura de espinela que tiene los óxidos metálicos primero y segundo. Sin embargo, es totalmente silencioso sobre el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura, especialmente la generación de gas a altas temperaturas y el rendimiento de seguridad de la batería de iones de litio.

[0005] Ningún documento de la técnica anterior ha podido resolver los problemas de generación de gas a altas temperaturas sin deterioro del rendimiento de ciclo del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica.

## RESUMEN

[0006] En vista de los problemas en la técnica anterior, es un objeto de la presente descripción proporcionar un material activo del electrodo positivo modificado y un método para preparar el mismo, así como un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica, en el que el material activo del electrodo positivo modificado tiene buena estabilidad estructural y después de la aplicación en un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica, el material activo del electrodo positivo modificado puede reducir la reacción lateral entre el sustrato del material activo del electrodo positivo y el electrolito, reducir la capacidad de producción de gas del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica, mejorar el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica y, por lo tanto, mejorar el rendimiento de seguridad del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica, al tiempo que mejora el rendimiento del ciclo del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica y extiende la vida útil del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica.

[0007] Con el fin de lograr el objeto anterior, la presente invención proporciona un material activo del electrodo positivo modificado que comprende un sustrato de electrodo positivo material activo, una primera capa de óxido, y una segunda capa de óxido. La primera capa de óxido está recubierta en la superficie del sustrato del material activo del electrodo positivo. La primera capa de óxido se selecciona de uno o más de los óxidos del elemento M, en donde el elemento M se selecciona del grupo que consiste en uno o más de Al y Ti. La segunda capa de óxido está recubierta en la superficie de la primera capa de óxido y tiene una estructura en capas continua. La segunda capa de óxido se selecciona de uno o más de los óxidos del elemento M', en donde el elemento M' se selecciona de uno o más de B y P, en donde el B que contiene la segunda capa de óxido se combina con el Al que contiene la primera capa de óxido y/o la segunda capa de óxido que contiene P se combina con la primera capa de óxido que contiene Ti. La primera capa de óxido es diferente de la segunda capa de óxido en términos de composición.

[0008] En otro aspecto de la presente descripción, la descripción proporciona un procedimiento para preparar un

material activo del electrodo positivo modificado para su uso en la preparación de un material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, el procedimiento comprende las etapas de: (i) mezclar homogéneamente un sustrato de material activo de electrodo positivo con la primera capa de óxido o el precursor del mismo seguido de sinterización, para recubrir la superficie del sustrato de material activo de electrodo positivo con la primera capa de óxido seleccionada de uno o más de los óxidos del elemento M, en donde el elemento M se selecciona del grupo que consiste en uno o más de Al y Ti; (ii) mezclar homogéneamente la sustancia obtenida en la etapa (i) con la segunda capa de óxido o el precursor de la misma seguido de sinterización, de modo que la segunda capa de óxido formada esté recubierta en la superficie de la primera capa de óxido y tenga una estructura en capas continua, en donde la segunda capa de óxido se selecciona de uno o más de los óxidos del elemento M', en donde el elemento M' se selecciona de uno o más de B y P, y en donde la primera capa de óxido es diferente de la segunda capa de óxido en términos de composición.

[0009] En otro aspecto de la presente descripción, la descripción proporciona un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica que comprende el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con un aspecto de la presente descripción.

[0010] En comparación con la técnica anterior, la presente descripción tiene las siguientes ventajas:

[0011] El material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con la divulgación tiene una buena estabilidad estructural y después de la aplicación en un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica, el material activo del electrodo positivo modificado puede reducir la reacción secundaria entre el sustrato del material activo del electrodo positivo y el electrolito, reduce la capacidad de producción de gas del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica, mejora el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica y, por lo tanto, mejora el rendimiento de seguridad del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica., mientras tanto, mejora el rendimiento del ciclo del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica y extiende la vida útil del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0012]

La FIG. 1 es una vista estructural esquemática de un material activo de electrodo positivo modificado de acuerdo con la presente descripción.

FIG. 2 es una imagen SEM (1000 veces) del sustrato de material activo de electrodo positivo del Ejemplo 1; FIG. 3 es una imagen SEM (50.000 veces) del sustrato de material activo de electrodo positivo del Ejemplo 1;

FIG. 4 es una imagen SEM del material activo de electrodo positivo modificado del Ejemplo 1;

FIG. 5 es una imagen SEM del material activo de electrodo positivo modificado del Ejemplo comparativo 3.

[0013] En el dibujo, los signos de referencia se describe como sigue:

- 1 primera capa de óxido
- 2 segunda capa de óxido
- 3 sustrato de material activo de electrodo positivo.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0014] El material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con la presente descripción, el método de preparación del mismo, y el dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica se describirá en detalles a continuación.

[0015] En primer lugar, se describirá el material activo de electrodo positivo modificado de acuerdo con el primer aspecto de la presente descripción.

[0016] El material activo de electrodo positivo modificado comprende un sustrato de electrodo positivo material activo, una primera capa de óxido, y una segunda capa de óxido. La primera capa de óxido está recubierta en la superficie del sustrato del material activo del electrodo positivo. La primera capa de óxido se selecciona de uno o más de los óxidos del elemento M, en donde el elemento M se selecciona del grupo que consiste en uno o más de Al y Ti. En otras palabras, el óxido del elemento M es un óxido que comprende uno o más elementos de Al y Ti. La segunda capa de óxido está recubierta en la superficie de la primera capa de óxido y tiene una estructura en capas continua. La segunda capa de óxido se selecciona de uno o más de los óxidos del elemento M', en donde el elemento M' se selecciona de uno o más de B y P. En otras palabras, el óxido del elemento M' es un óxido que comprende uno o más más elementos de B y P. FIG. 1 es una vista estructural esquemática de un material activo de electrodo positivo modificado según la presente descripción, en donde "1" representa la primera capa de óxido, "2" representa la segunda capa de óxido y "3" representa el sustrato de material activo de electrodo positivo.

[0017] En el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el primer aspecto de la presente descripción, la primera capa de óxido es diferente de la segunda capa de óxido, en términos de composición.

[0018] En el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el primer aspecto de la presente descripción, la primera capa de óxido formada a partir de la primera sustancia de capa de óxido propia o a partir del precursor de la primera sustancia de capa de óxido después del tratamiento térmico de alta temperatura es firmemente unido al sustrato de material activo de electrodo positivo y está recubierto de manera estable sobre la superficie del sustrato de material activo de electrodo positivo, funcionando como una primera protección para el sustrato de material activo de electrodo positivo. La segunda capa de óxido se ablanda, después del tratamiento térmico a alta temperatura durante el proceso de preparación debido al bajo punto de fusión de la propia sustancia de la segunda capa de óxido o su precursor, formando así un recubrimiento continuo y compacto. El recubrimiento cubre la superficie de la primera capa de óxido y funciona como una segunda protección general para el sustrato de material activo del electrodo positivo. Especialmente cuando la primera capa de óxido se distribuye en la superficie del sustrato del material activo del electrodo positivo en forma de isla o en forma de isla continua, la segunda capa de óxido puede cubrir de manera integral y efectiva el sustrato del material activo del electrodo positivo, evitando así que el sustrato de material activo de electrodo positivo se expone a electrolitos. Como resultado, el material activo de electrodo positivo modificado de acuerdo con la descripción tiene buena estabilidad interfacial. Las protecciones dobles de la primera capa de óxido y la segunda capa de óxido pueden evitar en gran medida el contacto del sustrato del material activo del electrodo positivo con el electrolito y evitar reacciones secundarias, reduciendo así la capacidad de producción de gas del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica a una temperatura alta, mejorando el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica, y mejorando así el rendimiento de seguridad del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica. Mientras tanto, bajo las protecciones dobles de la primera capa de óxido y la segunda capa de óxido, el dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica tiene un rendimiento de ciclo mejorado y una vida útil prolongada.

[0019] En el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el primer aspecto de la presente descripción, el elemento M está presente en una cantidad de 0,01% a 2% en la primera capa de óxido y el elemento M' está presente en una cantidad de 0,01% a 1% en la segunda capa de óxido, basada en la masa del sustrato del material activo del electrodo positivo. Cantidades excesivamente altas de elemento M y/o elemento M' conducirán a la formación de un recubrimiento excesivamente grueso, lo que dará como resultado una mayor polarización del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica y afectará el rendimiento electroquímico del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica.

[0020] En el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el primer aspecto de la presente descripción, la primera capa de óxido revestida sobre la superficie del sustrato de material activo del electrodo positivo tiene una forma de isla o forma de tipo continuo de isla.

[0021] En el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el primer aspecto de la presente descripción, el sustrato de material activo del electrodo positivo se selecciona del grupo que consiste en uno o más de óxido de cobalto de litio, fosfato de litio-hierro, litio óxido de manganeso, litio material ternario a base de óxido de níquel-manganeso-cobalto, material ternario a base de óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio.

[0022] En el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el primer aspecto de la presente descripción, el sustrato de material activo del electrodo positivo comprende partículas primarias así como las partículas secundarias formadas por aglomeración de las partículas primarias, como se muestra en las FIGS. 2 y 3; y en donde las partículas primarias del sustrato de material activo de electrodo positivo tienen un diámetro de partícula de 0,2  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$  y las partículas secundarias tienen un diámetro de partícula de 5  $\mu\text{m}$  a 18  $\mu\text{m}$ .

[0023] En segundo lugar, se describirá un método para preparar un material activo de electrodo positivo modificado de acuerdo con el segundo aspecto de la presente descripción.

[0024] El método para preparar un material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el segundo aspecto de la presente descripción se utiliza para preparar el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el primer aspecto de la presente descripción. El método comprende los pasos de: (i) mezclar homogéneamente un sustrato de material activo de electrodo positivo con la sustancia de la primera capa de óxido o el precursor de la misma, seguido de sinterización, para recubrir la superficie del sustrato de material activo de electrodo positivo con la primera capa de óxido, en donde la primera capa de óxido se selecciona de uno o más de los óxidos del elemento M, y el elemento M se selecciona del grupo que consiste en uno o más de Al y Ti; (ii) mezclar homogéneamente la sustancia obtenida en la etapa (i) con la propia sustancia de la segunda capa de óxido o el precursor de la misma, seguido de sinterización, de modo que la segunda capa de óxido formada esté recubierta en la superficie de la primera capa de óxido y tenga una capa continua estructura, en la que la segunda capa de óxido se selecciona de uno o más de los óxidos del elemento M' y el elemento M' se selecciona de uno o más de B y P, produciendo así el material activo de electrodo positivo modificado; en donde la primera capa de óxido es diferente de la segunda capa de óxido en términos de composición.

[0025] En una forma de realización, en el método para preparar el material activo del electrodo positivo modificado de

acuerdo con el segundo aspecto de la presente divulgación, la temperatura de sinterización en la etapa (ii) es igual a o mayor que el punto de fusión del precursor de la segunda sustancia de la capa de óxido.

5 [0026] En una forma de realización, en el método para preparar el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el segundo aspecto de la presente descripción, el punto de la primera sustancia de capa de óxido en sí de fusión es mayor que la de la precursora de la segunda sustancia de capa de óxido, de modo que cuando la temperatura de sinterización en la etapa (ii) es igual o mayor que el punto de fusión del precursor de la segunda sustancia de la capa de óxido, la primera capa de óxido todavía está recubierta de manera estable en la superficie del material activo del electrodo positivo sustrato, y mientras tanto el precursor de la segunda sustancia de la capa de óxido después de ser suavizado está recubierto uniformemente sobre la superficie de la primera capa de óxido, formando así una segunda capa de óxido compacta y continua. En este caso, siempre que el punto de fusión de la primera sustancia de la capa de óxido sea mayor que el punto de fusión del precursor de la segunda sustancia de la capa de óxido, la temperatura de sinterización en la etapa (ii) es mayor o igual que la fusión punto del precursor de la segunda sustancia de capa de óxido, independientemente del punto de fusión de la segunda sustancia de capa de óxido formada después de la sinterización.

10 [0027] En otra realización, en el método para preparar el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el segundo aspecto de la presente descripción, la temperatura de sinterización en la etapa (ii) es igual a o mayor que el punto de fusión de la segunda sustancia de capa de óxido en sí.

15 [0028] En otra realización, en el método para preparar el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el segundo aspecto de la presente descripción, el punto de la primera sustancia de capa de óxido en sí de fusión es mayor que la de la segunda sustancia capa de óxido en sí, de modo que cuando la temperatura de sinterización en el paso (ii) es igual o mayor que el punto de fusión de la segunda sustancia de la capa de óxido, la primera capa de óxido todavía está recubierta de manera estable en la superficie del sustrato del material activo del electrodo positivo, y mientras tanto, la segunda sustancia de la capa de óxido después de ablandarse se reviste uniformemente sobre la superficie de la primera capa de óxido, formando así una segunda capa de óxido compacta y continua.

20 [0029] En otra realización, en el método para preparar el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el segundo aspecto de la presente descripción, la temperatura de sinterización en la etapa (ii) es más baja que en la etapa (i).

25 [0030] En otra realización, en el método para preparar el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el segundo aspecto de la presente descripción, la temperatura de sinterización en la etapa (i) es de 600°C a 700°C, con la velocidad de calentamiento de 5°C/min a 15°C/min y el tiempo de sinterización de 0,5h a 8h.

30 [0031] En otra realización, en el método para preparar el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el segundo aspecto de la presente descripción, la temperatura de sinterización en la etapa (i) es de 400°C a 600°C, con la velocidad de calentamiento de 5°C/min a 15°C/min y el tiempo de sinterización de 0,5h a 8h.

35 [0032] En tercer lugar, se describirá un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica según el tercer aspecto de la presente descripción.

40 [0033] El dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica de acuerdo con el tercer aspecto de la presente descripción comprende el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con el primer aspecto de la presente descripción.

45 [0034] En el dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica de acuerdo con el tercer aspecto de la presente descripción, que es ser observado que el dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica puede ser un supercondensador, una batería de iones de litio o un ión de sodio de la batería. En los ejemplos de la presente divulgación, los ejemplos del dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica solo se muestran como ejemplos de una batería de iones de litio, pero la presente divulgación no se limita a los mismos.

50 [0035] En una batería de iones de litio, la placa de electrodo positivo incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una película de electrodo positivo en el colector de corriente del electrodo positivo. La película de electrodo positivo comprende un material activo de electrodo positivo modificado de acuerdo con el primer aspecto de la presente descripción. El colector de corriente de electrodo positivo es una lámina de aluminio.

55 [0036] En una batería de iones de litio, la hoja de electrodo negativo incluye un colector de corriente del electrodo negativo y una lámina de electrodo negativo en el colector de corriente del electrodo negativo. El colector de corriente del electrodo negativo es una lámina de cobre.

60 [0037] En una batería de iones de litio, el material activo de electrodo negativo se selecciona del grupo que consiste en grafito artificial y grafito natural. El agente conductor para el electrodo negativo se selecciona de uno o más de negro de acetileno, negro de carbón conductor (Super P, Super S, 350G), fibra de carbono (VGCF), nanotubo de carbono (CNT), negro de Ketjen.

65

[0038] En una batería de iones de litio, el electrolito puede ser un electrolito líquido, y el electrolito puede incluir una sal de litio y un disolvente orgánico.

[0039] En una batería de iones de litio, no está limitado el tipo específico de la sal de litio. En particular, la sal de litio puede seleccionarse del grupo que consiste en  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  (abreviado como LiFSI),  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (abreviado como LiTFSI),  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  (abreviado como LiBOB),  $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (abreviado como LiDFOB).

[0040] En una batería de iones de litio, el tipo específico del disolvente orgánico no está particularmente limitado y puede seleccionarse dependiendo de los requisitos reales. Preferiblemente, se usa un disolvente orgánico no acuoso. El disolvente orgánico no acuoso puede comprender cualquier tipo de carbonatos y/o carboxilatos. Los carbonatos pueden comprender carbonatos cíclicos o carbonatos en cadena. El disolvente orgánico no acuoso puede comprender además un compuesto halogenado de un carbonato. En particular, el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en uno o más de carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (CP), carbonato de butileno, carbonato de pentileno, carbonato de fluoroetileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo (CDE), carbonato de dipropilo, metilo etilo carbonato,  $\gamma$ -butirolactona, metilo formato, etilo formato, etilo propionato, propilo propionato y tetrahidrofurano.

[0041] En una batería de iones de litio, el tipo de separador no está específicamente limitado y puede seleccionarse de acuerdo con las necesidades reales.

[0042] La invención se describirá adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos. Debe entenderse que estos ejemplos son meramente ilustrativos de la invención y no pretenden limitar el alcance de la invención. En ejemplos, el dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica se muestra simplemente como una batería de iones de litio, pero la presente invención no se limita a eso.

[0043] En los siguientes ejemplos, los reactivos, materiales y aparatos utilizados, si no están específicamente descritos, están disponibles comercialmente.

Ejemplo 1

(1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

[0044] En primer lugar, 100 g de un sustrato de material activo del electrodo positivo de material ternario de óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto de  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$  (que contiene las partículas primarias que tienen un diámetro de partícula D50 de 0,4  $\mu\text{m}$  y las partículas secundarias que tienen un diámetro de partícula D50 de 12  $\mu\text{m}$ ) y 0,57 g de óxido de aluminio se mezclaron homogéneamente a través de un mezclador de alta velocidad, en donde la cantidad de aluminio elemental es 0,3% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo. Después de mezclar en seco durante 4 h, la mezcla se sometió a tratamiento térmico mediante sinterización a 600°C, para recubrir la primera capa de óxido en la superficie del material ternario a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto. En otras palabras, se recubrió una capa de óxido de aluminio en la superficie del material ternario a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto.

[0045] La muestra del material ternario de óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto anterior recubierto con la capa que contiene óxido de aluminio se mezcló luego homogéneamente con 0,65 g de óxido de boro, en donde la cantidad de boro elemental fue de 0,2% de la masa del sustrato del electrodo positivo del material activo. Después del tratamiento térmico mediante sinterización a 450°C, se obtuvo un material activo de electrodo positivo modificado, es decir, un material ternario de óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto modificado recubierto con la capa que contiene óxido de aluminio y la capa que contiene óxido de boro.

(2) Preparación de la placa de electrodo positivo

[0046] El material activo del electrodo positivo modificado mencionado anteriormente, el agente conductor de electrodo positivo de Super P y el fluoruro de aglutinante de polivinilideno (PVDF) a una relación de masas de 97:2:1 se mezclaron homogéneamente con el solvente N-metilpirrolidona (NMP) para preparar una pasta de electrodo positiva. Luego, la pasta de electrodo positivo se revistió uniformemente sobre una lámina de aluminio de colector de corriente positiva que tenía un espesor de 12  $\mu\text{m}$  y se secó en horno a 85°C, seguido de prensado en frío, corte de bordes, corte y rajado. Luego, las muestras resultantes se secaron al horno durante 4 h bajo vacío a 85°C nuevamente. Después de soldar con lengüeta, se completó la preparación de la placa de electrodo positivo.

(3) Preparación de la placa de electrodo negativo

[0047] El material activo del electrodo negativo, el agente conductor de electrodo negativo Super P, el agente espesante CMC y el SBR aglutinante en una proporción en masa de 97:1:1:1 se mezclaron homogéneamente con el agua desionizada por disolvente para preparar una pasta de electrodo negativo. A continuación, la pasta de electrodo negativo se revistió uniformemente sobre una lámina de cobre del colector de corriente y se secó en horno a 85°C, seguido de prensado en frío, corte de bordes, corte y rayado. A continuación, las muestras resultantes se secaron al

horno durante 4 h al vacío a 110°C. Después de soldar con lengüeta, se completó la preparación de la placa de electrodo negativo.

(4) Preparación de electrolito

**[0048]** En una caja de guantes de atmósfera de argón que tiene un contenido de agua de <10 ppm, carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (CP) y carbonato de dimetilo (CDE) se mezclaron en una relación en volumen de CE:CP:CDE = 1:1:1. Luego, la sal de litio completamente seca  $\text{LiPF}_6$  se disolvió en un disolvente orgánico mixto. La mezcla se mezcló homogéneamente para obtener un electrolito en donde la concentración de  $\text{LiPF}_6$  era 1 mol/L.

(5) Preparación del separador

**[0049]** Una película de polipropileno se utilizó como separador.

(6) Preparación de la batería de iones de litio

**[0050]** La placa de electrodo positivo, el separador y la placa de electrodo negativo obtenidos se apilaron en orden, de modo que el separador se estableció entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo. Después de enrollar, se obtuvo un núcleo de batería desnudo. El núcleo de batería desnudo se colocó en el embalaje exterior para el núcleo de la batería. A continuación, se inyectó electrolito. Después de los pasos de sellado, reposo, formación y conformación, se completó la preparación de la batería de iones de litio. También se probó la capacidad de la batería de iones de litio.

Ejemplo 2

**[0051]** La batería de iones de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

(1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0052]** La cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue de 0,02 g, en donde la cantidad del aluminio elemental es 0,01% de la masa del sustrato de material activo electrodo positivo.

**[0053]** La cantidad de  $\text{B}_2\text{O}_3$  fue de 0,03 g, en donde la cantidad de boro elemental es de 0,01% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo 3

**[0054]** La batería del ion de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

(1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0055]** La cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue de 0,02 g, en donde la la cantidad de aluminio elemental es 0,01% de la masa del sustrato de material activo del electrodo positivo.

**[0056]** La cantidad de  $\text{B}_2\text{O}_3$  fue 3,23 g, en donde la cantidad de boro elemental es del 1% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo 4

**[0057]** La batería de iones de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

(1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0058]** La cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue 3,77 g, en donde la cantidad del aluminio elemental es el 2% de la masa del sustrato del material activo del electrodo positivo.

**[0059]** La cantidad de  $\text{B}_2\text{O}_3$  fue de 0,03 g, en donde la cantidad de boro elemental es de 0,01% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo 5

**[0060]** La batería de iones de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

(1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0061]** La cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue 3,77 g, en donde la cantidad del aluminio elemental es el 3% de la masa del sustrato

del material activo del electrodo positivo.

**[0062]** La cantidad de  $B_2O_3$  fue 3,22 g, en donde la cantidad de boro elemental es del 1% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo.

5

Ejemplo 6

**[0063]** La batería de iones de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

10 (1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0064]** En primer lugar, 100 g de un sustrato de material activo del electrodo positivo del material ternario de óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  (que contiene partículas primarias que tienen un diámetro de partículas D50 de 0,4  $\mu m$  y partículas secundarias que tienen un diámetro de partículas D50 de 12  $\mu m$ ) y 0,50 g de  $TiO_2$  se mezclaron homogéneamente a través de un mezclador de alta velocidad, en donde la cantidad de titanio elemental es 0,3% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo. Después de mezclar en seco durante 4 h, la mezcla se sometió a tratamiento térmico mediante sinterización a 600°C, para recubrir la primera capa de óxido en la superficie del material ternario a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto. En otras palabras, se recubrió una capa de óxido de titanio sobre la superficie del material ternario a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto.

15

20

**[0065]** La muestra del material ternario de óxido anterior de litio-níquel-manganeso-cobalto recubierto con la capa que contiene óxido de titanio después se mezcló homogéneamente con 0,46 g de  $P_2O_5$ , en donde la cantidad de fósforo elemental fue del 0,2% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo. Después del tratamiento térmico mediante sinterización a 450°C, se obtuvo un material activo de electrodo positivo modificado, es decir, un material ternario de óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto modificado recubierto con la capa que contiene óxido de titanio y la capa que contiene óxido de fósforo.

25

Ejemplo 7

30

**[0066]** La batería del ion de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

(1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0067]** En primer lugar, 100 g de un sustrato de material activo del electrodo positivo de material ternario de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  (que contiene partículas primarias que tienen un diámetro de partícula D50 de 0,4  $\mu m$  y partículas secundarias que tienen un diámetro de partícula D50 de 12  $\mu m$ ) y 0,57 g de aluminio el óxido se mezcló homogéneamente a través de un mezclador de alta velocidad, en donde la cantidad de aluminio elemental es 0,3% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo. Después de mezclar en seco durante 4 h, la mezcla se sometió a tratamiento térmico mediante sinterización a 600°C, para recubrir la primera capa de óxido en la superficie del material ternario a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto. En otras palabras, se recubrió una capa de óxido de aluminio en la superficie del material ternario a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto.

35

40

**[0068]** La muestra del material ternario de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto anterior recubierto con la capa que contiene óxido de aluminio se mezcló luego homogéneamente con 1,11 g de  $H_3BO_3$ , en donde la cantidad de boro elemental fue de 0,2% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo. Después del tratamiento térmico mediante sinterización a 450°C, se obtuvo un material activo de electrodo positivo modificado, es decir, un material ternario de óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto modificado recubierto con la capa que contiene óxido de aluminio y la capa que contiene óxido de boro.

45

50

Ejemplo comparativo 1

**[0069]** La batería de iones de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

55

(1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0070]** Los polvos de material ternario de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  fueron directamente utilizados como material activo de electrodo positivo, sin tratamiento de modificación de revestimiento.

60

Ejemplo comparativo 2

**[0071]** La batería de iones de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

65 (1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0072]** 100 g de un sustrato de material activo del electrodo positivo de material ternario de óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  y 0,57 g de óxido de aluminio se mezclaron homogéneamente a través de un mezclador de alta velocidad. Después de mezclar en seco durante 4 h, la mezcla se sometió a tratamiento térmico mediante sinterización a 600°C, para obtener el material activo de electrodo positivo modificado, es decir, el material ternario a base de óxido de aluminio, litio, níquel, manganeso y cobalto recubierto con la capa que contiene óxido de aluminio.

Ejemplo comparativo 3

**[0073]** La batería de iones de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

(1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0074]** 100 g de un sustrato de material activo del electrodo positivo de material ternario a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  y 0,65 g de óxido de boro se mezclaron homogéneamente a través de un mezclador de alta velocidad. Después de mezclar en seco durante 4 h, la mezcla se sometió a tratamiento térmico mediante sinterización a 450°C, para obtener el material activo de electrodo positivo modificado, es decir, el material ternario a base de óxido de boro con óxido de boro y la capa que contiene litio-níquel-manganeso-cobalto.

Ejemplo Comparativo 4

**[0075]** La batería de iones de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

(1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0076]** 100 g de un sustrato de material activo del electrodo positivo de material ternario a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  y 0,65 g de óxido de boro se mezclaron homogéneamente a través de un mezclador de alta velocidad. Después de mezclar en seco durante 4 h, la mezcla se sometió a tratamiento térmico mediante sinterización a 450°C, para obtener el material activo de electrodo positivo modificado, es decir, el material ternario de óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto recubierto con la capa que contiene óxido de boro.

**[0077]** La muestra del material ternario de óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto anterior recubierto con capa que contiene óxido de boro después se mezclaron homogéneamente con 0,57 g de óxido de aluminio. La mezcla se sometió a tratamiento térmico mediante sinterización a 600°C, para obtener el material activo de electrodo positivo modificado, es decir, un material ternario de óxido de litio-manganeso-cobalto modificado recubierto con la capa que contiene óxido de aluminio y la capa que contiene óxido de boro, en donde la cantidad de aluminio elemental fue 0,3% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo y la cantidad de boro elemental fue 0,2% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo Comparativo 5

**[0078]** La batería de iones de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

(1) Preparación del material activo del electrodo positivo modificado

**[0079]** 100 g de un sustrato de material activo del electrodo positivo de material ternario de óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , 0,65 g de óxido de boro y 0,57 g de óxido de aluminio se mezclaron homogéneamente a través de un mezclador de alta velocidad. Después de mezclar en seco durante 4 h, la mezcla se sometió a tratamiento térmico mediante sinterización a 450°C, para obtener el material activo de electrodo positivo modificado, es decir, el material ternario a base de óxido de aluminio recubierto con óxido de aluminio y capa que contiene litio-níquel-manganeso-cobalto y la capa que contiene óxido de boro, en donde la cantidad de aluminio elemental fue 0,3% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo y la cantidad de boro elemental fue 0,2% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo.

Ejemplo Comparativo 6

**[0080]** La batería de iones de litio se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que,

(1) Preparación del material activo de electrodo positivo modificado

**[0081]** 100 g de un sustrato de material activo del electrodo positivo de material ternario de óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , 0,65 g de óxido de boro y 0,57 g de óxido de aluminio se mezclaron homogéneamente a través de un mezclador de alta velocidad. Después de mezclar en seco durante 4 h, la mezcla se sometió a sinterización por tratamiento térmico a 600°C, para obtener el material activo de electrodo positivo modificado, es decir, el material ternario a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto recubierto con la capa que contiene óxido de aluminio y la capa que contiene óxido de boro, en donde la cantidad de aluminio elemental fue 0,3%

## ES 2 791 356 T3

de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo y la cantidad de boro elemental fue 0,2% de la masa del sustrato de material activo de electrodo positivo.

[0082] Se describirá a continuación, el procedimiento para el ensayo de la batería de iones de litio.

(1) un ciclo de prueba de rendimiento de batería de iones de litio

[0083] A 25°C, la batería de iones de litio se cargó a 4,3 V con una corriente constante de 1C, y luego se carga a una corriente de 0,05 C a una tensión constante de 4,3 V, luego se descargó a una corriente constante de 1C hasta que el voltaje final fue de 2,8 V. Se registró la capacidad de descarga del primer ciclo, y luego se realizaron los ciclos de carga y descarga para detectar la capacidad de descarga en el 50° ciclo.

[0084] La tasa de retención de capacidad (%) de la batería de iones de litio después de 50 ciclos a 25°C = [Capacidad de descarga en el 50° ciclo / Capacidad de descarga en el primer ciclo] X 100%.

(2) prueba de rendimiento de almacenamiento de alta temperatura de la batería de iones de litio

[0085] A 25°C, la batería de iones de litio se cargó a 4,3 V con una corriente constante de 0,5C, y luego se cargó a una corriente de 0,025 C a una tensión constante de 4,3 V. El volumen inicial de la batería de iones de litio se midió utilizando el método de desplazamiento de agua en el agua desionizada. La batería de iones de litio se colocó y se almacenó a 85°C durante 7 días. Después del almacenamiento, se midió la variación de volumen de la batería de iones de litio después del almacenamiento a alta temperatura.

Relación de expansión de volumen (%) de batería de iones de litio después de almacenamiento a 85°C = [volumen de batería de iones de litio después de alta temperatura de almacenamiento/volumen de batería de iones de litio antes del almacenamiento de alta temperatura -1] X 100%.

Tabla 1. Parámetros en Ejemplos 1-7 y Ejemplos Comparativos 1-6

	Recubrimiento		Cantidad de elemento M (%)	Cantidad de elemento M' (%)	Relación de expansión de volumen tras almacenamiento a 85°C (%)	Tasa de retención de capacidad tras 50 ciclos a 25°C /%
	Elemento M	Elemento M'				
Ejemplo 1	Al	B	0,3	0,2	62	96
Ejemplo 2	Al	B	0,01	0,01	106	94
Ejemplo 3	Al	B	0,01	1	75	97
Ejemplo 4	Al	B	2	0,01	55	97
Ejemplo 5	Al	B	2	1	35	97
Ejemplo 6	Ti	P	0,3	0,2	80	95
Ejemplo 7	Al	B	0,3	0,2	65	96
Ejemplo comparativo 1	\		\	\	125	91
Ejemplo comparativo 2	Al		0,3		88	93
Ejemplo comparativo 3	B		0,2		97	93
Ejemplo comparativo 4	B	Al	0,2	0,3	88	93
Ejemplo comparativo 5	Al, B (Baja temperatura)		0,3	0,2	102	93
Ejemplo comparativo 6	Al, B (Alta temperatura)		0,3	0,2	89	93

[0086] En base al análisis de los datos relacionados en la Tabla 1, se encontró en los Ejemplos 1-7 y el Ejemplo Comparativo 1 que el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de la batería de iones de litio usando el material activo de electrodo positivo modificado de la presente descripción fue notablemente mejorado. Además, después de que la superficie del sustrato del material activo del electrodo positivo se reviste con la primera capa de óxido y la segunda capa de óxido, la batería de iones de litio tiene un rendimiento de ciclo notablemente mejorado y una vida útil prolongada.

[0087] En Ejemplos Comparativos 2-3, las actuaciones de almacenamiento de alta temperatura de las baterías de iones de litio obtenidos utilizando sólo o bien el óxido de aluminio o el óxido de boro como de revestimiento de capa se deterioraron. Porque cuando el óxido de aluminio solo se usa como capa de recubrimiento, el óxido de aluminio generalmente se recubre en la superficie del sustrato de material activo del electrodo positivo en forma de isla o en

5 forma de isla continua. Es difícil formar una capa de recubrimiento uniforme y continua. El efecto de recubrimiento no es satisfactorio, y el contacto entre el electrolito y el sustrato de material activo del electrodo positivo no se puede prevenir de manera efectiva. Por lo tanto, el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura y el rendimiento de ciclo de la batería de iones de litio no se mejoran. Cuando el óxido de boro solo se usa como capa de recubrimiento, la capa de recubrimiento resultante no es estable a alta temperatura. Por lo tanto, la mejora del rendimiento de almacenamiento a alta temperatura y el rendimiento de ciclo de la batería de iones de litio se ven afectados negativamente. Ver las FIGS. 4 y 5, que muestran imágenes SEM de los materiales activos de electrodo positivo modificado del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 3, respectivamente. En la FIG. 4, las partículas que tienen la estructura similar a una isla son óxido de aluminio, y una capa delgada de óxido de boro también está recubierta en la superficie del óxido de aluminio. En la FIG. 5, solo el óxido de boro se recubre en la superficie del sustrato del material activo del electrodo positivo. Se puede ver en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos Comparativos 4-6 que en el caso de que la primera sustancia de la capa de óxido y la segunda sustancia de la capa de óxido en los recubrimientos se intercambien secuencialmente y/o en el caso de que la primera sustancia de la capa de óxido y la segunda sustancia de la capa de óxido se mezclan y sinterizan directamente para obtener una capa de recubrimiento mixta, los efectos del recubrimiento se deterioran, lo que afecta negativamente la mejora del rendimiento de almacenamiento a alta temperatura y el rendimiento de ciclo de la batería de iones de litio.

REIVINDICACIONES

1. Un material activo de electrodo positivo modificado, que comprende:

5 un sustrato de material activo de electrodo positivo (3);  
 una primera capa de óxido (1), recubierta en la superficie del sustrato de material activo de electrodo positivo  
 (3) y seleccionada de uno o más de los óxidos del elemento M, en donde el elemento M se selecciona del  
 grupo de uno o más de Al y Ti; y  
 una segunda capa de óxido (2) que tiene una estructura en capas continua, recubierta en la superficie de la  
 10 primera capa de óxido (1) y seleccionada de uno o más de los óxidos del elemento M', en donde el elemento  
 M' se selecciona de uno o más de B y P;  
 en donde la segunda capa de óxido que contiene B se combina con la primera capa de óxido que contiene  
 Al y/o la segunda capa de óxido que contiene P se combina con la primera capa de óxido que contiene Ti; y  
 dicha primera capa de óxido (1) es diferente de dicha segunda capa de óxido (2) en términos de composición.

15 **2.** Material activo de electrodo positivo modificado según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, en base a la masa  
 del sustrato de material activo de electrodo positivo (3), el elemento M está presente en una cantidad de 0,01% a 2%  
 en la primera capa de óxido (1) y el elemento M' está presente en una cantidad de 0,01% a 1% en la segunda capa  
 de óxido (2).

20 **3.** Material activo de electrodo positivo modificado según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la primera capa  
 de óxido (1) recubierta en la superficie del sustrato de material activo de electrodo positivo (3) tiene una forma de isla  
 continua o similar a una isla.

25 **4.** Material activo de electrodo positivo modificado según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el sustrato de  
 material activo de electrodo positivo (3) se selecciona del grupo que consiste en uno o más de óxido de litio-cobalto,  
 fosfato de litio-hierro, óxido de litio-manganeso, material ternario a base de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto,  
 material ternario a base de óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio.

30 **5.** Material activo de electrodo positivo modificado según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el sustrato de  
 material activo de electrodo positivo (3) comprende partículas primarias y partículas secundarias formadas por  
 aglomeración de partículas primarias; y en donde las partículas primarias tienen un diámetro de partícula de 0,2 µm a  
 1 µm y las partículas secundarias tienen un diámetro de partícula de 5 µm a 18 µm.

35 **6.** Un método para preparar el material activo de electrodo positivo modificado de acuerdo con una cualquiera de las  
 reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:

(i) mezclar homogéneamente un sustrato de material activo de electrodo positivo (3) con la primera sustancia  
 de capa de óxido o el precursor de la misma, seguido de sinterización, para recubrir la superficie del sustrato  
 40 de material activo del electrodo positivo (3) con la primera capa de óxido (1) seleccionada de uno o más de  
 los óxidos del elemento M, en donde el elemento M se selecciona del grupo que consiste de uno o más de Al  
 y Ti;

(ii) mezclar homogéneamente la sustancia obtenida en la etapa (i) con la propia sustancia de la segunda capa  
 de óxido o el precursor de la misma, seguido de sinterización, de modo que la segunda capa de óxido formada  
 45 (2) esté recubierta en la superficie de la primera capa de óxido (1) y tiene una estructura en capas continua,  
 en la que la segunda capa de óxido (2) se selecciona de uno o más de los óxidos del elemento M' y el  
 elemento M' se selecciona de uno o más de B y P, produciendo así el material activo de electrodo positivo  
 modificado; en donde la segunda capa de óxido que contiene B se combina con la primera capa de óxido que  
 contiene Al y/o la segunda capa de óxido que contiene P se combina con la primera capa de óxido que  
 50 contiene Ti; y en donde dicha primera capa de óxido (1) es diferente de dicha segunda capa de óxido (2) en  
 términos de composición.

**7.** El método para preparar el material activo de electrodo positivo modificado de acuerdo con la reivindicación 6,  
**caracterizado porque** el punto de fusión de la primera sustancia de capa de óxido es mayor que el punto de fusión  
 55 del precursor de la segunda sustancia de capa de óxido, de modo que la segunda capa de óxido (2) después de la  
 sinterización se recubre uniformemente sobre la superficie de la primera capa de óxido (1); y en donde la segunda  
 capa de óxido formada (2) tiene una estructura en capas continua.

**8.** El método para preparar el material activo de electrodo positivo modificado según la reivindicación 6, **caracterizado  
 porque** el punto de fusión de la primera sustancia de capa de óxido es mayor que el punto de fusión de la segunda  
 60 sustancia de capa de óxido, de modo que la segunda capa de óxido (2) después de la sinterización se recubre  
 uniformemente sobre la superficie de la primera capa de óxido (1); y en donde la segunda capa de óxido formada (2)  
 tiene una estructura en capas continua.

**9.** El método para preparar el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con la reivindicación 7,  
**caracterizado porque**, la temperatura de sinterización en la etapa (ii) es más baja que en la etapa (i) y es igual a o

mayor que el punto de fusión del precursor de la segunda sustancia de capa de óxido;  
la temperatura de sinterización en la etapa (i) es de 600°C a 750°C;  
la temperatura de sinterización en el paso (ii) es de 400°C a 600°C.

- 5 **10.** El método para preparar el material activo del electrodo positivo modificado de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque**, la temperatura de sinterización en la etapa (ii) es más baja que en la etapa (i) y es igual a o mayor que el punto de fusión de la segunda sustancia de la capa de óxido en sí misma;  
la temperatura de sinterización en la etapa (i) es de 600°C a 750°C;  
la temperatura de sinterización en el paso (ii) es de 400°C a 600°C.

- 10 **11.** Un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica, que comprende el material activo de electrodo positivo modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

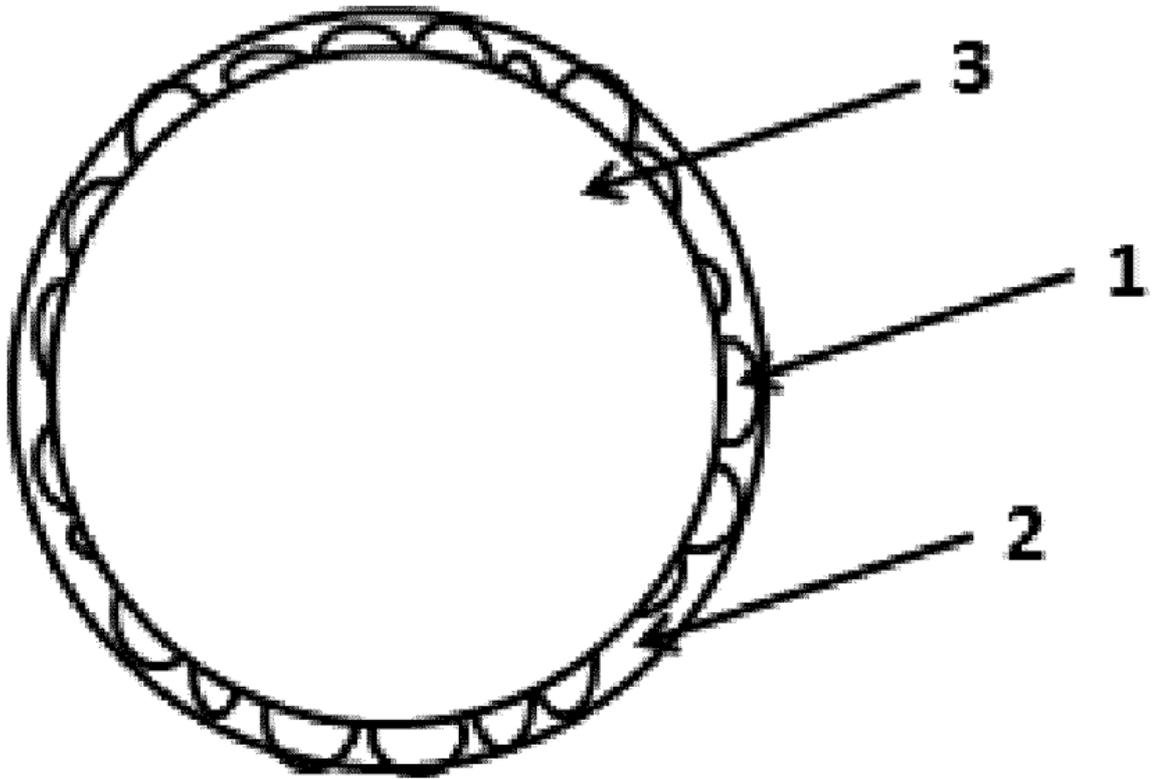


FIG. 1

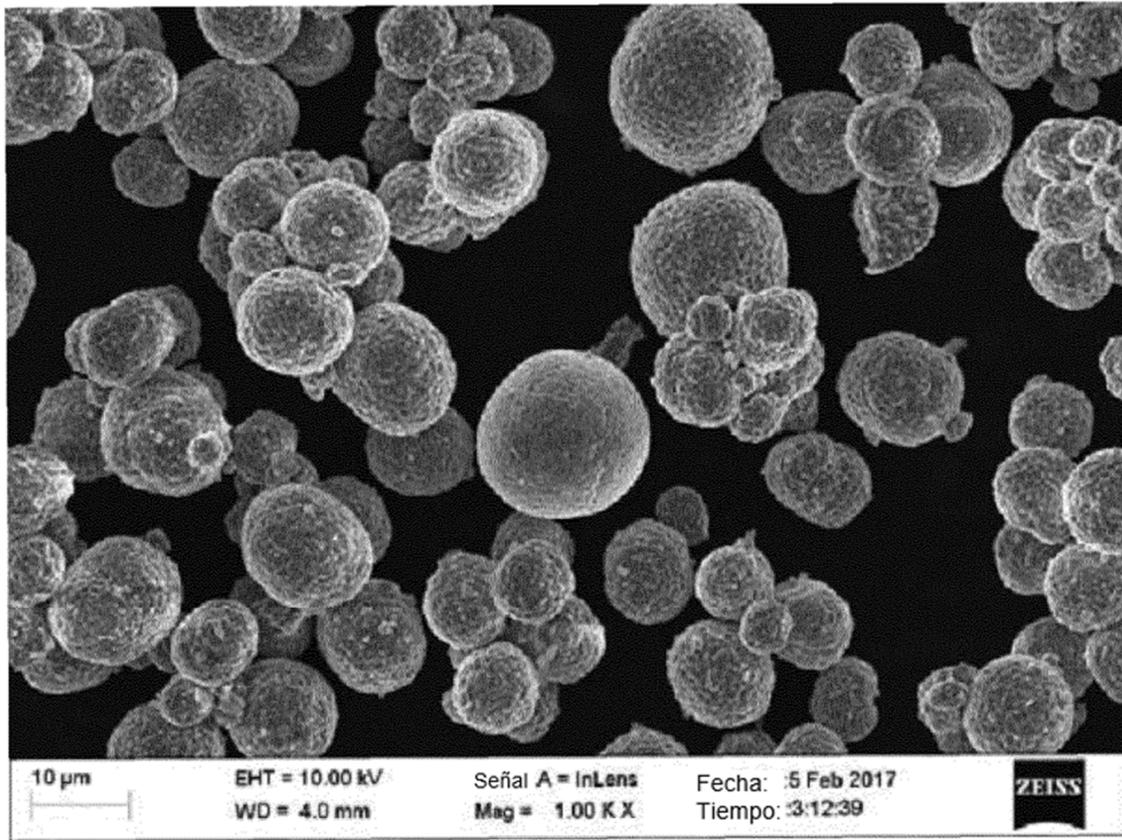


FIG. 2

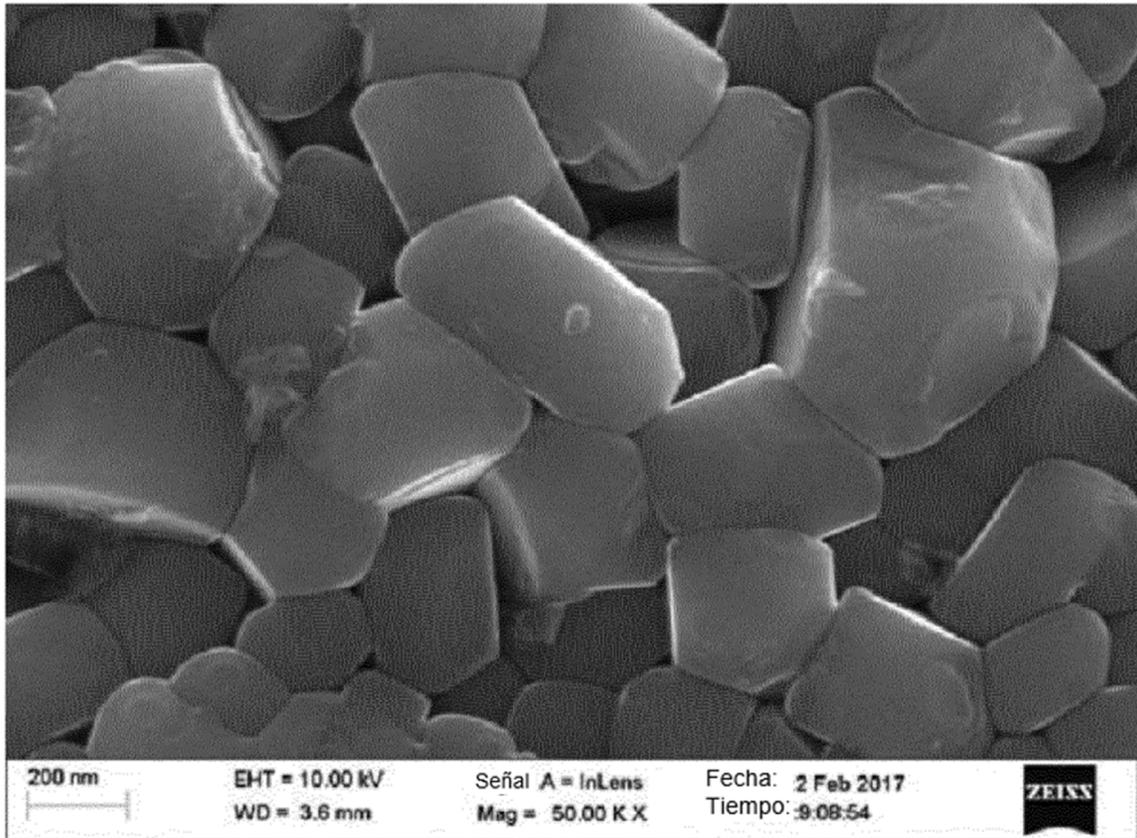


FIG. 3

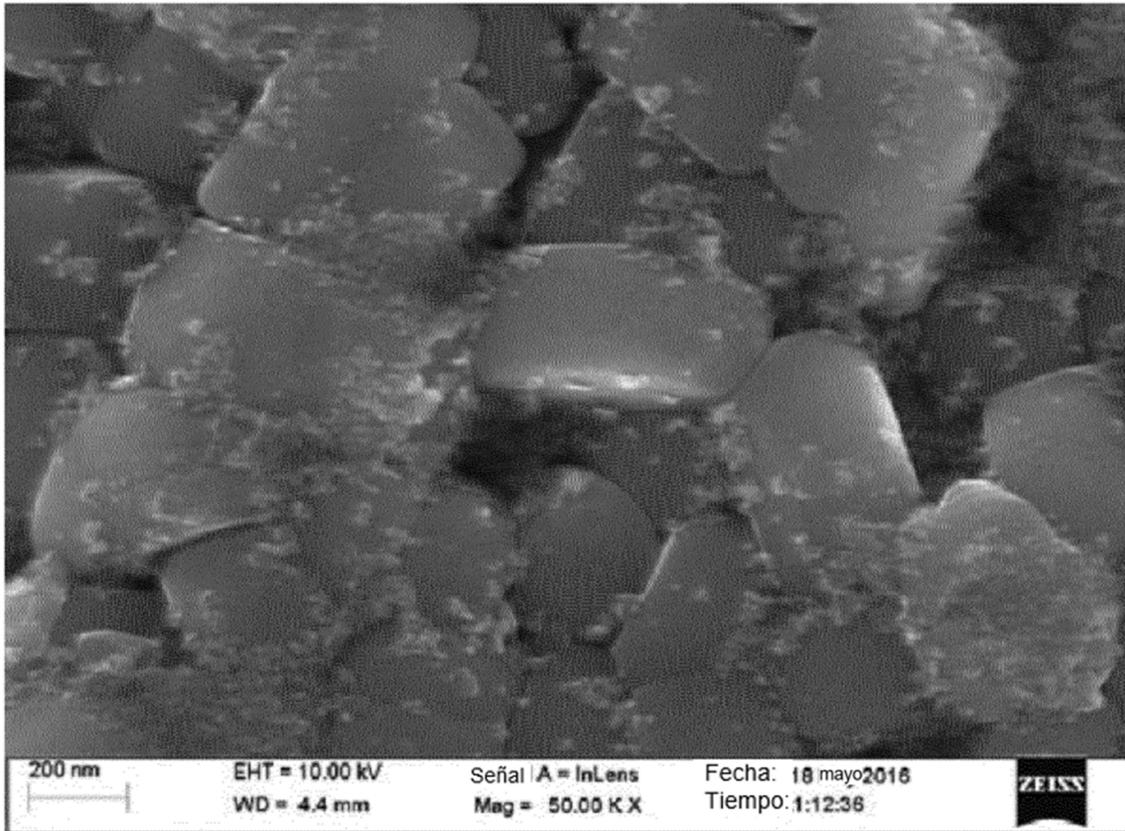


FIG. 4

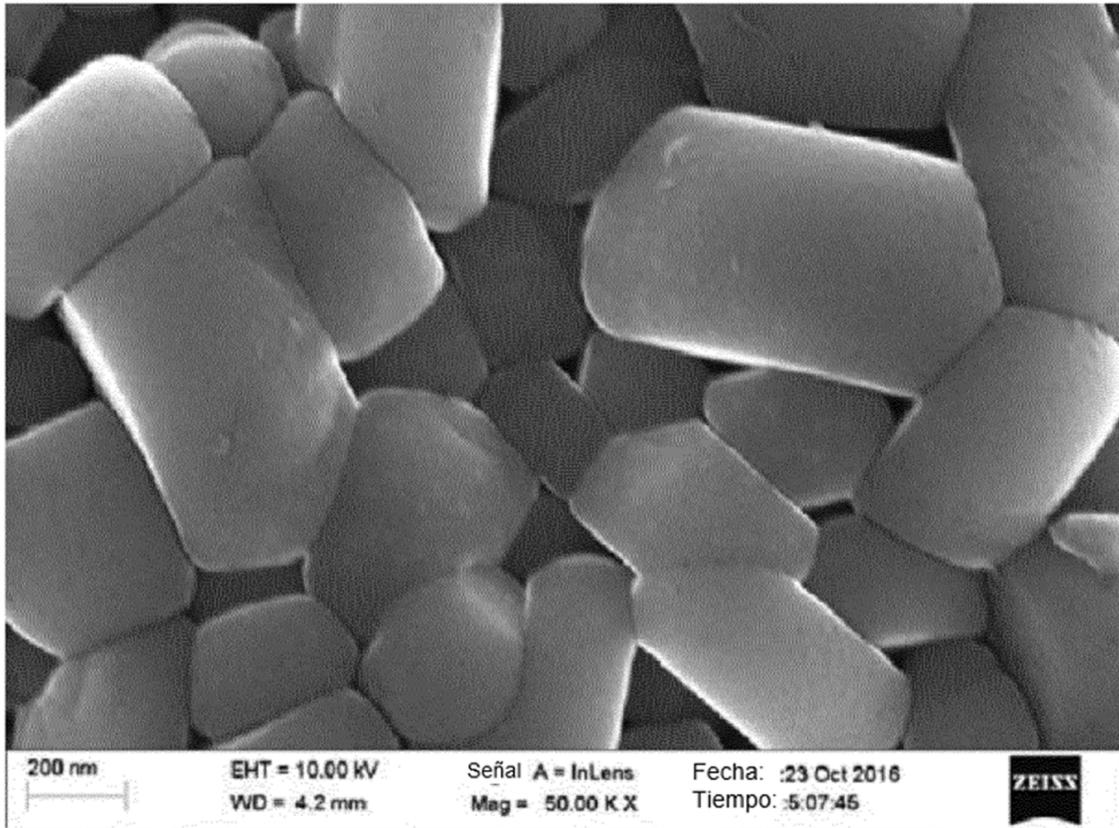


FIG. 5