

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 309**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/1391** (2010.01)

**H01M 4/1397** (2010.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 4/485** (2010.01)

**H01M 4/505** (2010.01)

**H01M 4/525** (2010.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

**H01M 4/131** (2010.01)

**H01M 4/136** (2010.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2014 PCT/US2014/044240**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15006058**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2014 E 14742639 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3020083**

54 Título: **Material activo positivo mixto que comprende óxido metálico de litio y fosfato metálico de litio**

30 Prioridad:  
**09.07.2013 US 201361844122 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.12.2020**

73 Titular/es:  
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:  
**THEIVANAYAGAM, MURALI, G.;  
HU, ING-FENG;  
MAEDA, HIDEAKI y  
LIN, JUI-CHING**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 798 309 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 mixto que comprende óxido metálico de litio y fosfato metálico de litio

### Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para fabricar baterías de iones de litio (LIBs) mejoradas y cátodos para fabricar LIBs. En particular, la invención se refiere a baterías de iones de litio compuestas de materiales catódicos de óxido metálico de litio en la que se pueden lograr características mejoradas de la batería, tales como una mayor vida útil, seguridad y capacidad de velocidad.

### Antecedentes de la invención

10 Las baterías de iones de litio se han usado en las últimas dos décadas en equipos electrónicos portátiles y más recientemente en vehículos híbridos o eléctricos. Inicialmente, las baterías de iones de litio emplearon primero cátodos de óxido de cobalto y litio. Debido al coste, problemas toxicológicos y capacidad energética limitada se han desarrollado o se están desarrollando otros materiales catódicos.

15 Una clase de materiales que se ha desarrollado y se ha empleado comercialmente son los óxidos metálicos de litio compuestos por dos o más de níquel, manganeso y cobalto. Estos materiales generalmente muestran una estructura en capas con una fase romboédrica singular en la que se han logrado altas capacidades de carga específica iniciales (~170 mAh/g) cuando se cargan a voltajes de alrededor de 4.2 voltios vs Li/Li<sup>+</sup>. Desafortunadamente, estos materiales han estado afectados negativamente por una vida útil corta y problemas de seguridad relacionados con el desprendimiento de oxígeno en ciertas condiciones que han dado como resultado incendios.

20 Li/Li<sup>+</sup> representa el potencial redox del electrodo de referencia de litio, que se define como 0 voltios por convención. En consecuencia, cuando se usa un ánodo que no sea Li metálico, estos voltajes se reducirían para dar cuenta de la diferencia de potencial entre este otro ánodo y Li metálico. Ilustrativamente, un ánodo de grafito completamente cargado tiene un potencial de alrededor de 0.1 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Por lo tanto, al cargar el cátodo en una batería con un ánodo de grafito a 4.25 V frente a Li/Li<sup>+</sup>, el voltaje de la pila será de aproximadamente 4.15 V.

25 La vida útil generalmente se toma como el número de ciclos (carga-descarga) antes de alcanzar una capacidad específica que es el 80% de la capacidad específica inicial. Cada ciclo para estos materiales está típicamente entre los anteriormente mencionados 4.2 voltios y 2 voltios. Estas baterías también han estado afectadas negativamente por inconsistencias en el rendimiento de una batería o pila a otra, a pesar de estar hechas de los mismos materiales.

30 Para resolver algunos de los problemas, la técnica ha descrito numerosos revestimientos, dopantes, así como la mezcla de otros materiales catódicos más estables tales como el fosfato de litio y hierro. Los ejemplos incluyen los descritos en las publicaciones de patente de EE.UU. Nos. 2004/0005265; 2004/0096743; 2006/0194112; y 2009/0305132; solicitudes de patente WO Nos. 2008/088180; 2008/091074; 2009/057834; y 2013/016426 y patente japonesa. No. 9035715A1. Desafortunadamente, a pesar de que estos pueden haber mejorado la seguridad de las LIBs que contienen los materiales catódicos compuestos por óxidos metálicos de litio que contienen níquel, manganeso, cobalto o una combinación de los mismos, la vida útil, la capacidad de la batería o la capacidad a altas velocidades de descarga no mejoraron. El documento EP2357693 A1 describe un método para formar un cátodo usando una mezcla de fosfato de hierro, manganeso y litio y un óxido compuesto de litio, níquel, manganeso y cobalto.

40 En consecuencia, sería deseable proporcionar un método para formar LIBs que tengan cátodos compuestos de óxidos metálicos de litio de níquel, manganeso, cobalto o combinaciones de los mismos que den como resultado un rendimiento más consistente, una vida útil mejorada y una mayor retención de la capacidad de energía a velocidades de carga/descarga más rápidas mientras que también mejore la seguridad de tales LIBs.

### Sumario de la invención

45 Hemos descubierto un método mejorado para formar LIBs compuestas por cátodos de óxido metálico de litio que tienen níquel, manganeso, cobalto o una combinación de los mismos. Un primer aspecto de la invención es un método para formar un cátodo según la reivindicación 1.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el método permite que se forme una LIB que tiene vida útil mejorada, esencialmente la misma capacidad de energía volumétrica a velocidades de descarga bajas y altas y una mayor seguridad en comparación con una LIB que tiene un cátodo sin el fosfato metálico de litio. Esto es así, aunque la densidad real del fosfato metálico es menor que la densidad real del óxido metálico de litio.

50 Se cree que el mantenimiento de la integridad de las partículas secundarias del fosfato metálico de litio es esencial para lograr estos resultados sorprendentes. No se entiende por qué esto es así, pero se cree que se debe a múltiples factores, tales como no interrumpir ningún revestimiento conductor electrónico que pueda estar en el fosfato metálico de litio, la distribución del óxido metálico de litio y el fosfato metálico de litio y el comportamiento de compactación de la mezcla, por ejemplo, cuando se presiona con rodillo para formar el cátodo (calandrado).

Un segundo aspecto de la invención es un cátodo según la reivindicación 6.

El cátodo del segundo aspecto, cuando se usa en una LIB, sorprendentemente proporciona una densidad de prensado mejorada, capacidad de energía volumétrica a varias velocidades de descarga, seguridad mejorada, mayor vida útil que los cátodos fabricados únicamente con óxido metálico de litio o fosfato metálico de litio. Es decir, parece haber un efecto sinérgico, cuando se obtiene tal relación de tamaños de partícula secundaria del óxido metálico de litio y el fosfato metálico de litio.

Con respecto a la composición del cátodo, se ha encontrado sorprendentemente que aunque el metal del fosfato metálico de litio es principalmente Mn, una LIB con tal cátodo puede tener todas las ventajas de los mencionados anteriormente. Esto es así a pesar de que se ha postulado que el Mn es supuestamente inestable debido a la disolución en electrolitos usados en LIBs (véase, por ejemplo, el documento WO 2013/016426).

Un tercer aspecto de la invención es una LIB según la reivindicación 13.

El cátodo, los métodos para fabricar el cátodo y las LIBs fabricadas con los cátodos pueden ser útiles en cualquier aplicación que requiera una fuente de energía electroquímica. Los ejemplos incluyen transporte (por ejemplo, vehículos eléctricos e híbridos), electrónica, aplicaciones de nivelación de carga de la red eléctrica y similares.

### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una micrografía electrónica de barrido con dos aumentos diferentes de un óxido metálico de litio usado para fabricar el cátodo de la invención.

La Fig. 2 es una micrografía electrónica de barrido con dos aumentos diferentes de un fosfato metálico de litio representativo usado para fabricar el cátodo de la invención.

La Fig. 3 es una micrografía electrónica de barrido con dos aumentos diferentes de un fosfato metálico de litio no aplicable para fabricar el cátodo de la invención.

La Fig. 4 es una micrografía electrónica de barrido con dos aumentos diferentes de un fosfato metálico de litio no aplicable para fabricar el cátodo de la invención.

La Fig. 5 es una micrografía electrónica de barrido con diferentes aumentos de una sección transversal de un cátodo de esta invención, en la que el cátodo no ha sido prensado.

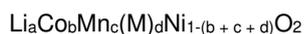
La Fig. 6 es una micrografía electrónica de barrido con diferentes aumentos mirando hacia abajo en la parte superior de un cátodo de esta invención, en el que el cátodo ha sido prensado.

La Fig. 7 es un gráfico de la vida útil de un ejemplo de una batería LIB de la presente invención en comparación con LIBs que no son de esta invención.

### Descripción detallada de la invención

El método del primer aspecto de la invención usa un óxido metálico de litio que se mezcla con un fosfato metálico de litio de una manera particular. Los ejemplos de óxidos metálicos de litio incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 5858324; 6368749; 6964828; y patentes europeas Nos. 0782206; 1296391; 0813256; 1295851; 0849817; 0872450; y 0918041 y patente japonesa No. 11-307094. Los óxidos metálicos preferidos incluyen aquellos que tienen una estructura en capas del tipo Rm3, también conocidas como estructuras 03 que muestran una fase singular.

Los óxidos metálicos de litio preferidos son aquellos que se describen por la patente de EE.UU. No. 6964828. Los óxidos metálicos de litio deseables también incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula.



en la que (M) denota un metal distinto de Co, Mn o Ni y a es mayor de 0 a 1.2; b es de 0.1 a 0.5, c es de 0.05 a 0.4 y d es de 0 a 0.4 y b + c + d es de 0.15 a 0.5. M es preferentemente B, Al, Si, Fe, V, Cr Cu, Zn, Ga y W. Preferentemente "a" es menor de 1.1 y más preferentemente menor de 1.05. Se entiende que las LIB hechas de tales materiales catódicos se ensamblan en el estado descargado (es decir, el litio está presente en el óxido metálico de litio "a ~ 1" y a continuación se extrae y se inserta en el ánodo al cargar la LIB por primera vez). También se entiende que se puede usar más de un óxido metálico de litio en el que el óxido metálico de litio puede diferir en química, tamaño de partícula primaria o similares. En cualquier caso, el óxido metálico de litio del cátodo de la invención es un óxido metálico de litio de níquel, manganeso, cobalto o combinaciones de los mismos.

El óxido metálico de litio generalmente tiene un tamaño de la mediana de partícula primaria (D50) de 0.1 micrómetros a 5 micrómetros. Partícula primaria quiere decir la división perceptible más pequeña de una fase dada, como se determina fácilmente por microscopía y es análoga, por ejemplo, a un grano en una cerámica multigrano completamente densa. El tamaño de partícula primaria D50 es deseablemente por lo menos de 0.2, 0.4 o 0.5 a 4, 3

o 2 micrómetros. La distribución del tamaño de partícula viene dada por los tamaños de partículas D10 y D90. D10 es el tamaño en el que el 10% de las partículas son más pequeñas y D90 es el tamaño de la partícula en el que el 90% de las partículas son más pequeñas en una distribución en número. La D10 típicamente es de 0.1, 0.2 o 0.3 micrómetros. La D90 es típicamente de 8, 5 o 4 micrómetros.

5 El óxido metálico de litio tiene un tamaño de la mediana (D50) de partícula secundaria en número que es útil para lograr una densidad sin compactar apropiada y una densidad compactada para lograr densidades apropiadas en una lámina metálica cuando se fabrica el cátodo de esta invención. El tamaño de partícula secundaria quiere decir un grupo de partículas primarias unidas entre sí por unión fuerte o débil, en las que la unión fuerte es por enlaces químicos tales como enlaces covalentes o iónicos y la unión débil es enlace de hidrógeno, de van der Waals o entrelazado mecánico. Las partículas primarias que componen el óxido metálico de litio están típicamente unidas por lo menos en parte por unión fuerte. El tamaño de partícula secundaria D50 en número es de 2 a 30 micrómetros. Deseablemente, el tamaño de partícula secundaria D50 es de 3, 4 o 5 a 25, 20 o 15 micrómetros. Las partículas secundarias de óxido metálico de litio tienen típicamente un D10 que es 3, 4 o 5 micrómetros y un D90 que es 12, 16 o 20 micrómetros.

15 Como se indicó anteriormente, el óxido metálico de litio se mezcla con un fosfato metálico de litio en un disolvente. Los fosfatos metálicos de litio conocidos incluyen, por ejemplo, los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 5910382; 6514640; 5871866; 6632566; 7217474; 6528033; 6716372; 6749967, 6746799; 6811924; 6814764; 7029795; 7087346; 6855273; 7601318; 7338734; y 2010/0327223. El fosfato metálico de litio es uno en el que la mayoría del metal es Mn, que tiene un mayor potencial redox, por ejemplo, que el hierro en el fosfato de litio y hierro. Se ha encontrado que el mayor potencial redox del Mn es útil para realizar una LIB con curvas de descarga suaves o uniformes cuando se mezcla con los óxidos metálicos de litio.

25 Se ha descubierto que las partículas secundarias de fosfato metálico de litio deben tener un tamaño de la mediana de partículas primarias (D50) en número de 25 nanómetros a 1000 nanómetros y un tamaño de partículas secundarias D50 en número de 2 a 30 micrómetros. Es deseable que las partículas primarias de fosfato metálico de litio tengan como máximo 750, 500, 250, 100 o incluso 75 nanómetros. También se ha descubierto que es crítico que el fosfato metálico de litio esté presente como una partícula secundaria cuando se mezcla con el óxido metálico de litio y su tamaño de la mediana (D50) debe estar dentro de un orden de magnitud del tamaño de la mediana de partícula secundaria de óxido metálico de litio en número. El tamaño de partícula secundaria D50 en número es de 2 a 30 micrómetros. Deseablemente, el tamaño de partícula secundaria D50 es de 3, 4 o 5 a 25, 20 o 15 micrómetros. Las partículas secundarias de fosfato metálico de litio típicamente tienen un D10 en número de 3, 5 u 8 micrómetros y un D90 que es 15, 25 o 35 micrómetros.

35 Típicamente, las partículas secundarias del fosfato metálico de litio tienden a estar unidas solo débilmente. De este modo, es esencial que la mezcla no sea tan vigorosa como para que estas partículas secundarias se rompan en una medida tal que el rendimiento de la LIB se vea perjudicialmente afectado. La cantidad de rotura se puede determinar mediante técnicas microscópicas antes y después de mezclar el fosfato metálico de litio, por lo que se puede determinar y comparar el tamaño y la distribución del tamaño. Según la invención, después de mezclar, el tamaño medio de partícula secundaria debe estar dentro del 10% del tamaño de mediana de partícula secundaria antes de la mezcla, y lo más preferentemente dentro del 5% o estadísticamente, insignificadamente diferente.

40 Las partículas secundarias del fosfato metálico de litio se pueden formar in situ, por ejemplo, cuando el fosfato metálico de litio se fabrica mediante un procedimiento de precipitación, pero más deseablemente, se fabrican a partir de un procedimiento de aglomeración tal como por secado por pulverización. Es deseable que las partículas secundarias tengan una esfericidad de proyección media o redondez (llamada esfericidad en una discusión adicional por simplicidad) de 0.6 a 1.0. La esfericidad de proyección media es de por lo menos 0.4, 0.6 o 0.7 a como máximo 1. La esfericidad se mide por el método Pentland  $(4 \cdot A) / (\pi \cdot L^2)$ , en la que A y L son el área y el diámetro largo (calibre máximo) de la proyección de partícula, respectivamente, como se describe por The Image Processing Handbook, Sixth Ed., J.C. Russ, CRC Press, 2011 (Cap. 11). Asimismo, se ha descubierto que la esfericidad del óxido metálico de litio también es deseablemente como las que acabamos de mencionar. En una realización preferida, la relación de la esfericidad (promedio) de las partículas secundarias del óxido metálico de litio / fosfato metálico de litio es deseablemente de 0.3 a 3.33 y más deseablemente de 0.5 a 2, aún más deseablemente de 0.6 a 1.7 y lo más deseablemente de 0.8 a 1.

50 El fosfato metálico de litio dependiendo de los metales particulares puede tener ventajosamente un revestimiento electrónico sobre el mismo. El revestimiento generalmente está presente en una cantidad de 0.5% en peso a 20% en peso del fosfato metálico de litio y dicho revestimiento. Es deseable tener tan poco revestimiento como sea posible y, como tal, la cantidad es deseablemente como mucho 10%, 8%, 5% o incluso 3%. Típicamente, el revestimiento es carbonoso y puede incluir carbono grafitico, carbono amorfo o combinaciones de los mismos. Un revestimiento de carbono deseable puede ser uno resultante de la carburación de un compuesto orgánico tal como los conocidos en la técnica, siendo los ejemplos fenol, formaldehídos, azúcares (por ejemplo, lactosa, glucosa y fructosa), almidones y celulosas.

60 Se ha descubierto que es más ventajoso que el óxido metálico de litio y el fosfato metálico de litio tengan tamaños medios de partícula secundaria que estén sustancialmente cerca uno del otro, de modo que uno no forme un

revestimiento y permita, por ejemplo, la deformación del fosfato metálico de litio al prensar para formar un cátodo (capa de la mezcla prensada sobre una lámina metálica). No se entiende por qué esto es importante, pero puede ser como se indicó anteriormente o que es importante tener un reservorio de fosfato metálico de litio que no esté interactuando sustancialmente con el óxido metálico de litio (combinación de interacción y no interacción). De este modo, es deseable que el óxido metálico de litio y el fosfato metálico de litio tengan una relación de la mediana (D50) de tamaño de partícula secundaria que es de 0.9 a 1.1.

Cuando se mezclan el óxido metálico de litio y el fosfato metálico de litio, la cantidad de cada uno generalmente puede ser cualquier cantidad útil. Típicamente, sin embargo, la mezcla típicamente tiene por lo menos de 5% a 65% en peso del fosfato metálico de litio. Tenga en cuenta que si un revestimiento electrónico está presente en el óxido o el fosfato, está incluido en los porcentajes en peso mencionados anteriormente. Deseablemente, la cantidad de fosfato metálico de litio es como máximo de 50%, 49%, 40%, 30%, o incluso 20% a por lo menos 10%.

Según la invención, el fosfato metálico de litio es uno que tiene una fórmula empírica:  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{PO}_4$ , en la que

a es un número de 0.85 a 1.15;

b es de 0.65 a 0.95;

c es de 0.049 a 0.349;

d es de 0.001 a 0.1;

$2.75 \leq (a + 2b + 2c + dV) \leq 3.10$ , en la que V es la valencia de D y D es un ion metálico seleccionado de uno o más de magnesio, calcio, estroncio, cobalto, titanio, circonio, molibdeno, vanadio, niobio, níquel, escandio, cromo, cobre, zinc, berilio, lantano y aluminio, y además en el que por lo menos una porción del fosfato metálico de litio tiene una estructura de olivino. Se prefiere además que D sea magnesio, cobalto o una combinación de los mismos. Se ha encontrado que este material de fosfato en particular no solo mejora la vida útil a pesar de que tiene una alta concentración de Mn, sino que tampoco afecta de manera perjudicial a los perfiles de descarga de voltaje de la batería como lo hacen los fosfatos metálicos de litio con alto contenido de hierro.

El óxido metálico de litio y el fosfato metálico de litio se mezclan en un disolvente para permitir que se forme una mezcla uniforme y para disminuir la posibilidad de romper las partículas secundarias del fosfato metálico de litio. El disolvente puede ser cualquier disolvente apropiado como los conocidos en la técnica y típicamente son disolventes orgánicos polares y apolares con bajos contenidos de agua (por ejemplo, 500 ppm o menos y preferentemente menos de 100, 50, 10 o incluso 1 ppm). Los ejemplos de disolventes útiles incluyen disolventes orgánicos como n-metilpirrolidona (NMP) y acetona y disolventes polares tales como el agua y los descritos por Jin Chong, et al., Journal of Power Sources 196 (2011) págs. 7707 - 7714.

La cantidad de sólidos (óxido y fosfato metálico de litio) puede ser cualquier cantidad útil. Típicamente, la cantidad es de 10% a 90% en volumen del disolvente y puede ser por lo menos de 20% o 30% a como máximo 80% o 70%.

Como se indicó anteriormente, es esencial que la mezcla se realice en condiciones que no rompan las partículas secundarias del fosfato metálico de litio. Típicamente, esto requiere técnicas de mezcla de baja cizalladura, tales como mezcladoras de una sola paleta con o sin deflectores. Se puede usar una mezcladora de alta cizalladura (por ejemplo, un molino coloidal) con tal de que las fuerzas de cizalladura o las separaciones empleadas no afecten y rompan las partículas secundarias como se describió anteriormente. La velocidad de cizalladura es como máximo alrededor de  $5000 \text{ s}^{-1}$  y generalmente es de alrededor de  $1 \text{ s}^{-1}$  a alrededor de  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Se pueden utilizar otros aditivos conocidos útiles para depositar suspensiones sobre láminas, tales como dispersantes, lubricantes, aglomerantes y eliminadores de agua apropiados.

La mezcla se lleva a cabo durante un tiempo para dispersar el óxido metálico de litio y el fosfato metálico de litio lo suficiente como para lograr los resultados deseados. Típicamente, el tiempo puede ser de varios minutos a cualquier tiempo que sea practicable, como días u horas.

La mezcla se reviste a continuación sobre una lámina metálica que es útil para fabricar electrodos en baterías tal como aluminio, aluminio revestido de carbono, aluminio tratado químicamente, níquel, cobre, oro, plata, platino y aleaciones de los mencionados anteriormente o combinaciones de los mismos e incluyen aquellos descritos en Hsien-Chang Wu et al., Journal of Power Sources 197 (2012) págs. 301 - 304.

El revestimiento de la suspensión se puede realizar mediante cualquier técnica útil tal como las conocidas en la técnica. Típicamente, el método empleado es el revestimiento con una raqueta con una separación deseada.

El disolvente se retira a continuación para formar el cátodo. La retirada puede ser cualquier método apropiado, tal como la evaporación con o sin calentamiento en aire estático o fluido u otra atmósfera apropiada tal como aire seco, atmósfera inerte (nitrógeno o gas inerte tal como un gas noble) o vacío. Si se emplea calentamiento, la temperatura es cualquiera útil para el disolvente particular empleado y puede ser de  $30^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ , pero preferentemente es de  $50$  a  $150^\circ\text{C}$ . El tiempo puede ser cualquier tiempo apropiado tal como de varios minutos a días u horas. El

calentamiento puede ser cualquier calentamiento útil tal como resistencia, convección, microondas, inducción o cualquier método de calentamiento conocido.

En una realización, después de que se ha retirado el disolvente, el cátodo se somete adicionalmente a prensado. Este prensado en muchos casos se refiere al calandrado en la técnica para incrementar adicionalmente la densidad del revestimiento de óxido metálico de litio / fosfato metálico de litio sobre la lámina metálica. Típicamente, el calandrado se realiza pasando el cátodo a través de una prensa de rodillos con una separación establecida para obtener un cátodo con un grosor uniforme. El cátodo puede pasar a través de la prensa de rodillos varias veces con separaciones cambiantes o la misma separación dependiendo del comportamiento del revestimiento. Al realizar el prensado, es deseable distorsionar solo las partículas secundarias del fosfato metálico de litio y no tener ningún cambio apreciable tal como la fractura de las partículas secundarias de fosfato metálico de litio. Generalmente, esto corresponde a una presión que es como máximo alrededor de 500 MPa y es deseablemente como máximo de alrededor de 250, 180, 170 o 160 MPa hasta una presión baja que puede ser por lo menos de alrededor de 10 MPa. Del mismo modo, la presión no debe ser tan grande que provoque que cualquier revestimiento de conducción electrónica se separe por rotura del fosfato metálico de litio y tampoco tan alta que la densidad del revestimiento sea demasiado alta, por ejemplo, el electrolito empleado en la batería tenga dificultad para humedecer el cátodo lo suficiente para lograr los resultados deseados.

Típicamente, el revestimiento tiene un % de densidad teórica que es de 40% a 85% de la densidad teórica (de 60% a 15% poroso). Es deseable que la densidad teórica sea por lo menos de 45%, 50% o incluso 55% a 80%, 75% o incluso 70%.

El cátodo es útil para fabricar LIBs mejoradas y cuando se fabrican tales LIBs, los materiales de ánodo apropiados incluyen, por ejemplo, materiales carbonosos tales como grafito natural o artificial, brea carbonizada, fibras de carbono, microesferas de mesofase grafitadas, negro de horno, negro de acetileno y varios otros materiales grafitados. Los ánodos carbonosos apropiados y los métodos para fabricarlos se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. No. 7,169,511. Otros materiales de ánodo apropiados incluyen litio metálico, aleaciones de litio, otros compuestos de litio tales como titanato de litio y óxidos metálicos tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , así como materiales tales como Si, Sn o Sb. El ánodo se puede fabricar usando uno o más materiales de ánodo apropiados.

El separador de la LIB es generalmente un material no conductor. No debe ser reactivo ni soluble en la disolución electrolítica o en ninguno de los componentes de la disolución electrolítica en condiciones de funcionamiento pero debe permitir el transporte de iones de litio entre el ánodo y el cátodo. Los separadores poliméricos son generalmente apropiados. Los ejemplos de polímeros apropiados para formar el separador incluyen polietileno, polipropileno, polibuteno-1, poli-3-metilpenteno, copolímeros de etileno-propileno, politetrafluoroetileno, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), polidimetilsiloxano, polietersulfonas y similares.

En general, la disolución electrolítica de la batería tiene una concentración de sal de litio de por lo menos 0.1 moles/litro (0.1 M), preferentemente por lo menos 0.5 moles/litro (0.5 M), más preferentemente por lo menos 0.75 moles/litro (0.75 M), preferentemente hasta a 3 moles/litro (3.0 M), y más preferentemente hasta 1.5 moles/litro (1.5 M). La sal de litio puede ser cualquiera que sea apropiada para el uso en la batería, incluidas las sales de litio tales como  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBrO}_4\text{LiIO}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  y  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . El disolvente en la disolución electrolítica de la batería puede ser o incluir, por ejemplo, un carbonato de alquileo cíclico como carbonato de etileno; un carbonato de dialquilo tal como carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, o carbonato de metilo y etilo, varios éteres alquílicos; varios ésteres cíclicos; varios mononitrilos; dinitrilos tales como glutaronitrilo; sulfonas simétricas o asimétricas, así como derivados de los mismos; varios sulfolanos, varios ésteres orgánicos y ésteres de éter que tienen hasta 12 átomos de carbono, y similares.

### Ejemplos

La esfericidad de las partículas se midió por el método Pentland como se describió anteriormente.

El tamaño de partícula se midió usando un analizador de tamaño de partícula Coulter (Coulter LS230, Bechman Coulter Inc., Brea, CA). La superficie específica de las partículas se midió mediante la medida de la superficie específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) multipunto basada en la adsorción de  $\text{N}_2$  gaseoso en superficies de muestra (Micromeritics Tristar II, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA). La densidad real se determinó a partir de los datos de cristalografía de rayos X. La densidad compactada se midió usando 1000 golpecitos mediante el medidor de densidad compactada TAP-2 disponible en Logan Instruments Corporation, Somerset, NJ.

Los ejemplos y ejemplos comparativos, cuando estaba presente un óxido metálico de litio, usaron óxido metálico de litio (LMO) disponible de 3M, St. Paul, MN, que tiene la fórmula química  $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$  y las propiedades se muestran en la Tabla 1 y una micrografía de este polvo se muestra en la Fig. 1.

Se usaron tres fosfatos de hierro manganeso y litio (LMFPs). El primero se preparó de la siguiente manera y se conoce como "LMFP A". El oxalato de hierro dihidrato y el carbonato de manganeso se mezclaron con agua en una cantidad suficiente para hacer que la mezcla fuera lo suficientemente fluida para verter y bombear. Si se usó un metal dopante, el (los) precursor (es) de metal dopante usado (s) fueron acetato de magnesio y/o acetato de cobalto. Se añade lentamente a la mezcla ácido fosfórico al 85% en peso en agua. Una vez finalizada la adición de ácido, la

mezcla se mezcla durante alrededor de 30 minutos más.

La mezcla se molió usando medio de circonio hasta que las partículas se redujeron a aproximadamente 50 nm de diámetro. Durante la molienda, se añadió acetato de celulosa para obtener el contenido de carbono como se muestra en la Tabla 1.

- 5 La mezcla molida se secó por pulverización a 170°C para aglomerar las partículas pequeñas en partículas secundarias esencialmente esféricas que tienen diámetros de hasta alrededor de 20 micrómetros. Las partículas secadas por pulverización se calentaron en una atmósfera que contenía <100 ppm de oxígeno. Las partículas se calentaron desde temperatura ambiente hasta 400°C durante tres horas y se mantuvieron a 400°C durante una hora. La temperatura se incrementó a continuación a 650°C durante dos horas y se mantuvo a 650°C durante tres horas.
- 10 Las partículas calentadas se enfriaron a menos de 60°C y se tamizaron a través de un tamiz de 44 micrómetros. Una micrografía de LMFP A aparece en la Fig. 2 y las características de este LMFP A se muestran en la Tabla 1.

- 15 El segundo LMFP (denominado "LMFP B") se fabricó moliendo Ketjen black (EC600JD) disponible de AkzoNobel Chemicals SA, Parc Industriel de Ghlin, Bélgica, dihidrogenofosfato de litio, oxalato de hierro dihidrato y carbonato de manganeso en un molino Simoloyer CM20 disponible en Zoz GmbH, Wenden, Alemania, usando medio de molienda de acero inoxidable a 450 RPM durante 2 a 3 horas seguido de calcinación a de 650 a 700°C durante 1 hora en argón. Las características del LMFP B se muestran en la Tabla 1 y una micrografía de este LMFP aparece en la Fig. 3. En la Fig. 3, la mayoría de las partículas están dispersas como partículas primarias y estando las partículas restantes aglomeradas libremente en forma de partículas secundarias. Dado que en esencia no hay partículas secundarias, no se midió esfericidad secundaria de partículas de este LMFP (es decir, no es aplicable).

- 20 El tercer LMFP denominado "LMFP C" es el mismo que el LMFP A, excepto que después de formarse, el LMFP A se molió en un molino planetario PM 400 (Retsch GmbH, Haan, Alemania) a 200 rpm durante 20 minutos usando medio de circonio estabilizado con itrio de 5 mm de diámetro. La relación de polvo a medio fue (1/10). Las características del LMFP C se muestran en la Tabla 1 y una micrografía de este LMFP aparece en la Fig. 4. De las Figs. 2 a 4, es evidente que LMFP B y C están esencialmente compuestos de partículas primarias separadas.

#### 25 **Ejemplos 1 a 6:**

En estos ejemplos, el LMFP A se mezcló con el LMO descrito anteriormente en las relaciones en peso dadas en la Tabla 2.

- 30 El LMFP A se mezcló con el LMO de la siguiente manera. Se mezclaron 3.5 (partes en peso) de aglomerante (Solef 5130 de Solvay, que se añadió como una disolución al 5% en peso de N-metilpirrolidona (NMP)) y 2.5 (partes en peso) de carbono conductor (carbono conductor SuperP de grafito TIMCAL y carbono) durante 5 minutos a 2000 RPM en un mezclador (FlackTek, Inc. Speedmixer (DAC150, FV2-k)). El LMFP A se mezcló con una mezcla de aglomerante/carbono con una cantidad de NMP para obtener una carga total de sólidos del 55% al 60% durante 5 minutos adicionales de la mezcla final. A continuación, se añadió LMO para obtener la relación de LMFP a LMO como se muestra en la Tabla 2 y se mezcló durante 10 minutos a 2500 RPM, que son las mismas rpm usadas en todo momento.

- 35 La suspensión se revistió usando una raqueta sobre una lámina de aluminio (15 micrómetros de grosor) disponible de MTI Corporation. Después del revestimiento, el NMP se retiró mediante secado a 130°C en aire durante 15 minutos para formar el cátodo. El grosor del revestimiento era de alrededor de 70 a 80 micrómetros. La Fig. 5 es una micrografía electrónica de barrido de una sección transversal del revestimiento después del secado del Ejemplo 1.
- 40 Generalmente, para cada uno de los ejemplos, la esfericidad de las partículas secundarias del LMO y LMFP A era esencialmente la misma que la del LMO y LMFP inicial.

- 45 El cátodo se prensó adicionalmente a continuación usando una prensa de rodillos hasta una densidad de alrededor de 3 g/cm<sup>3</sup> de material activo. La densidad del material activo quiere decir la densidad de LMFP y NMC calculada a partir del volumen y peso medidos. El cátodo prensado se troqueló para formar cátodos circulares de 1.6 cm<sup>2</sup> de área y se secó adicionalmente al vacío a 125°C durante por lo menos 8 horas. La Fig. 6 es una micrografía electrónica de barrido mirando hacia abajo en la parte superior de la mezcla del Ejemplo 1 después de prensarla. La esfericidad del LMFP no se determinó debido a la extensa distorsión, pero el LMO nuevamente tenía esencialmente la misma esfericidad que el polvo, que también es el caso para cada uno de los ejemplos comparativos después del prensado.

- 50 En las Figs. 1, 2 y 5, es evidente que la velocidad de cizalladura de la mezcla usada para preparar la mezcla de LMFP A y LMO era insuficiente para separar las partículas secundarias de cualquiera de estos. Del mismo modo, en la Fig. 6, es evidente que el prensado con rodillos (calandrado) era insuficiente para separar el LMO o el LMFP A, pero era suficiente para distorsionar las partículas secundarias del LMFP, que se cree que mejora la densidad del revestimiento sobre la lámina de aluminio que forma el cátodo.

- 55 Los cátodos prensados y troquelados se incorporaron en pilas de botón CR2025. Las pilas se cargaron usando una corriente constante (velocidad de C 1/10) a 4.25V, y a continuación se mantuvieron a un voltaje constante de 4.25 hasta que la corriente decayó a C/100. La descarga se realizó a una corriente constante (que varía con diferentes

velocidades de C) con un voltaje de corte 3.0 V. El ánodo en cada caso es litio (en el caso de una semipila) y un grafito comercialmente disponible (polvo de AGP-2 obtenido de BTR New Energy Materials Inc., Shenzhen, China), (en el caso de una pila completa), la relación de capacidad ánodo/cátodo es de 1.1 a 1.2 para las pilas completas. Se usa un separador disponible comercialmente con un electrolito de una disolución de  $\text{LiPF}_6$  1.15 molar en una mezcla 1:3 en peso de carbonato de etileno y carbonato de etilo y metilo que también contiene 2% en peso de carbonato de vinilideno. Se evaluó la vida útil a 50°C en pilas de botón contra el ánodo de grafito. El electrolito usado en las pilas de botón fue  $\text{LiPF}_6$  1 M en EC/EMC (1:3) con 2% VC.

El comportamiento térmico (DSC) de los cátodos cargados se midió cargando el cátodo a 4.25 V en semipila de botón contra el litio metálico, desmontando a continuación las pilas en una habitación seca y sellándolas en recipientes de DSC herméticamente sellados con el electrolito residual que queda en el cátodo. Los recipientes de DSC se calientan a continuación a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y el calor observado se representa gráficamente frente a la temperatura, con los resultados para los ejemplos y los ejemplos comparativos seleccionados que se muestran en la Tabla 3.

El desprendimiento de oxígeno de los cátodos cargados se midió cargando el cátodo a 4.25 V en semipila de botón contra litio metálico, desmontando a continuación las pilas en una caja de guantes llena de argón. Los electrodos se lavaron con disolvente de carbonato de dimetilo para retirar el electrolito y se secaron al vacío a 25°C durante 12 horas. Los electrodos secos se calentaron en argón a 10°C/minuto en un espectrómetro de masas con análisis de gas desprendido (oxígeno) para los ejemplos y ejemplos comparativos seleccionados mostrados en la Tabla 3.

#### **Ejemplo comparativo 1:**

Los cátodos y pilas se fabricaron de la misma manera que para los Ejemplos 1 a 6 descritos anteriormente, excepto que los cátodos se fabricaron usando solo el LMO. La densidad del revestimiento sobre el cátodo después del prensado y las características de las pilas se muestran en la Tabla 2.

#### **Ejemplo comparativo 2:**

Los cátodos y pilas se fabricaron de la misma manera que para los Ejemplos 1 a 6 descritos anteriormente, excepto que los cátodos se fabricaron usando solo LMFP A. La densidad del revestimiento sobre el cátodo después del prensado y las características de las pilas se muestran en la Tabla 2.

#### **Ejemplos comparativos 3 a 5:**

Los cátodos y pilas se fabricaron de la misma manera que para los Ejemplos 1 a 6 descritos anteriormente, excepto que los cátodos se fabricaron usando LMFP B mezclado con el LMO en las relaciones mostradas en la Tabla 2. La densidad del revestimiento en el cátodo después del prensado y las características de las pilas también se muestran en la Tabla 2.

#### **Ejemplos comparativos 6 a 8:**

Los cátodos y pilas se fabricaron de la misma manera que para los Ejemplos 1 a 6 descritos anteriormente, excepto que los cátodos se fabricaron usando LMFP C mezclado con el LMO en las relaciones mostradas en la Tabla 2. La densidad del revestimiento en el cátodo después del prensado y las características de las pilas también se muestran en la Tabla 2.

En la Tabla 2, los ejemplos 1 y 2 tienen esencialmente el mismo rendimiento de batería del ejemplo comparativo 1. Esto es así aunque la densidad real del LMFP A es sustancialmente menor que la densidad real del LMO. Se cree que este efecto se debe a una compactación inesperada de partículas sin comprometer la conductividad cuando se trata de rendimiento a altas velocidades de descarga. Sin embargo, este sorprendente rendimiento de la batería no se observa cuando el LMFP no retiene la cohesión de partículas secundarias como se muestra en el rendimiento de la batería de los ejemplos comparativos 3 a 8. Del mismo modo, el ejemplo comparativo 2 muestra que el LMFP A no muestra un rendimiento similar y como tal la mejora en el rendimiento de la batería de los ejemplos 1 a 3 no se debe a una simple regla de mezcla. Los ejemplos 4-6 muestran que la mejora del rendimiento continúa incluso a altas concentraciones de LMFP. Por ejemplo, la capacidad de descarga a 10 C de los ejemplos 4-6 es mayor que cada uno de los ejemplos comparativos 3-8.

La vida útil del ejemplo 2 y los ejemplos comparativos 1, 4 y 7 se muestra en la Fig. 7 medida en una pila de botón. En esta figura, es evidente que la vida útil de una batería mejora sustancialmente cuando se usa el procedimiento para fabricar un cátodo revestido que tiene una mezcla de LMO/LMFP combinados en la que el LMFP retiene la cohesión de las partículas secundarias de LMFP y las partículas secundarias de LMO retienen su formas

La Tabla 3 compara el análisis de DSC de los ejemplos 1, 2 y el ejemplo comparativo 1. El cátodo de NMC desnudo (ejemplo comparativo 1) muestra dos picos de evolución térmica característicos, uno a 244°C y el segundo pico a 314°C. La adición de LMFP a NMC desplaza ambos picos exotérmicos a temperaturas más altas, lo que es beneficioso. Además, el desplazamiento de temperatura es proporcional a la cantidad de LMFP añadida en la mezcla.

5 Inhibir o disminuir el desprendimiento de oxígeno de un cátodo cargado es importante para mejorar la seguridad de los cátodos de NMC. La Tabla 3 compara el desprendimiento de oxígeno de NMC desnudo (ejemplo comparativo 1) y NMC mezclado con LMFP (Ejemplos 1 y 2). El cátodo de NMC cargado libera oxígeno con la temperatura de inicio del pico alrededor de 265°C. La adición de LMFP al cátodo de NMC retrasa, desplaza el desprendimiento de oxígeno a una temperatura más alta y también disminuye la cantidad de oxígeno desprendido.

Tabla 1

Característica	LMO	LMFP A	LMFP B	LMFP C
Química	$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.005}\text{PO}_4$	$\text{Li}_{1.025}\text{Mn}_{0.30}\text{Fe}_{0.20}\text{PO}_4$	$\text{Li}_{2.05}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.003}\text{PO}_4$
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	0.31 m <sup>2</sup> /g	24	35	28
D10 (µm)	4	3.8	2.9	1
D50 (µm)	8	8.2	11.3	6
D90 (µm)	13	13	46.5	27
Densidad compactada (g/cm <sup>3</sup> )	2.2	1.1 - 0.9	0.7	1.1
Esfericidad de Partículas Secundarias	0.68	0.78	No aplicable	No aplicable
Densidad real (g/cm <sup>3</sup> )	4.6	3.45	3.45	3.45
Carbono (% en peso)	No aplicable	3	8	3

Tabla 2

Ej.	Relación en peso LMNO/LM FP	Densidad de material activo (g/cm <sup>3</sup> )	Capacidad de descarga @ 0.1C (mAh/g)	Densidad de energía gravimétrica @ 0.1C (Wh/Kg)	Densidad de energía volumétrica @ 0.1C (Wh/L)	Capacidad de descarga @ 10 C (mAh/g)	Densidad de energía gravimétrica @ 10C (Wh/Kg)	Densidad de energía volumétrica @ 10C (Wh/L)
1	90/10	3	160	619.2	1857.7	92	318.3	955.0
2	80/20	3	159	616.1	1848.4	82	277.2	831.5
3	60/40	2.8	157	610.0	1707.9	97	339.5	950.6
4	20/80	2.0	147	575	1150	98	327	655
5	30/70	2.1	149	581	1220	96	322	675
6	40/60	2.3	149	581	1336	85	288	663
Ej. comp 1	100/0	3	161	621.1	1863.4	91	314.9	944.6
Ej. comp 2	0/100	1.7	148	581.6	988.7	107	368.1	625.8
Ej. comp 3	90/10	3	157	607.6	1822.8	45	154.8	464.4
Ej. comp 4	80/20	2.9	151	581.5	1685.9	76	260.7	756.0
Ej. comp 5	60/40	2.7	150	577.5	1559.3	65	217.1	586.2
Ej. comp 6	90/10	3	159	615.3	1846.0	55	187.6	562.7
Ej. comp 7	80/20	2.9	157	606.0	1757.5	59	199.4	578.3
Ej. comp 8	60/40	2.6	155	601.4	1563.6	65	217.1	564.5

## ES 2 798 309 T3

Tabla 3

Muestra	Relación en peso LMO/LMFP	Temperatura del pico 1 de DSC (°C)	Temperatura del pico 2 de DSC (°C)	Calor total de DSC (J/g de cátodo)	Temperatura de inicio de desprendimiento de oxígeno (°C)	% de oxígeno desprendido
Ejemplo comparativo 1	100/0	244	316	587	262	100%
Ejemplo 1	90/10	261	320	717	282	66%
Ejemplo 2	80/20	262	323	687	310	35%
Ejemplo 3	60/40	260	327	569	315	18%

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para formar un cátodo que comprende:

5 (a) mezclar un óxido metálico de litio y fosfato metálico de litio en un disolvente, en el que (i) el fosfato metálico de litio tiene un tamaño de partícula secundaria D50 en número de 2 micrómetros a 30 micrómetros y un tamaño de partícula primaria D50 en número que es de 25 a 1000 nanómetros, y la esfericidad media del fosfato metálico de litio es de 0.4 a 1.0, en el que dicha esfericidad se mide por el método Pentland (ii) el óxido metálico de litio tiene un tamaño de partícula secundaria que tiene un D50 en número de 2 a 30 micrómetros y, (iii) la mezcla se realiza a una velocidad de cizalladura de  $5000 \text{ s}^{-1}$  tal que las partículas secundarias de fosfato metálico de litio después de la mezcla tengan un D50 que esté dentro del 10% del tamaño de partícula secundaria D50 antes de la mezcla;

10 (b) revestir la mezcla de la etapa (A) sobre una lámina metálica; y

(c) retirar el disolvente para formar el cátodo;

en el que el fosfato metálico de litio tiene la fórmula  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{PO}_4$ , en la que

a es un número de 0.85 a 1.15;

b es de 0.65 a 0.95;

15 c es de 0.049 a 0.349;

d es de 0.001 a 0.1;

20  $2.75 \leq (a + 2b + 2c + dV) \leq 3.10$ , en la que V es la valencia de D, y D es un ion metálico seleccionado de uno o más de magnesio, calcio, estroncio, cobalto, titanio, circonio, molibdeno, vanadio, niobio, níquel, escandio, cromo, cobre, zinc, berilio, lantano y aluminio, y además en el que por lo menos una porción del fosfato metálico de litio tiene una estructura de olivino;

en el que el óxido metálico de litio es un óxido metálico de litio de níquel, manganeso, cobalto o combinaciones de los mismos.

2. El método de la reivindicación 1, que comprende además prensar el cátodo después de retirar el disolvente.

3. El método de la reivindicación 2, en el que el prensado se realiza a una presión de 10 MPa a 250 MPa.

25 4. El método de la reivindicación 3, en el que la esfericidad media del óxido metálico de litio es de 0.4 a 1.0, y opcionalmente en el que la esfericidad media del óxido metálico de litio con respecto a la esfericidad media del fosfato metálico de litio tiene una relación que es de 0.4 a 2.5.

30 5. El método de la reivindicación 1, en el que el óxido metálico de litio tiene un tamaño de partícula primaria D50 de 3 micrómetros a 0.1 micrómetros y/o el tamaño de partícula secundaria D50 del óxido metálico de litio con respecto al tamaño de partícula secundaria D50 del fosfato metálico de litio tiene una relación que es de 0.5 a 1.5.

35 6. Un cátodo, obtenible por el método de la reivindicación 1, compuesto por una lámina metálica que tiene una primera y segunda cara y material catódico revestido en por lo menos una cara de la lámina, comprendiendo el material catódico una mezcla de un óxido metálico de litio y un fosfato metálico de litio en el que la cantidad de fosfato metálico de litio es del 5% al 65% en peso de la mezcla, en el que el óxido metálico de litio está compuesto de partículas primarias y secundarias y el fosfato metálico de litio está compuesto de partículas primarias y secundarias y las partículas secundarias de óxido metálico de litio tienen un D50 en número y las partículas secundarias de fosfato metálico de litio tienen un D50 en número de tal manera que el tamaño de partícula secundaria D50 del óxido metálico de litio y el fosfato metálico de litio tienen una relación de entre 0.9 y 1.1; y

en el que el fosfato metálico de litio tiene la fórmula  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{PO}_4$ , en la que

40 a es un número de 0.85 a 1.15;

b es de 0.65 a 0.95;

c es de 0.049 a 0.349;

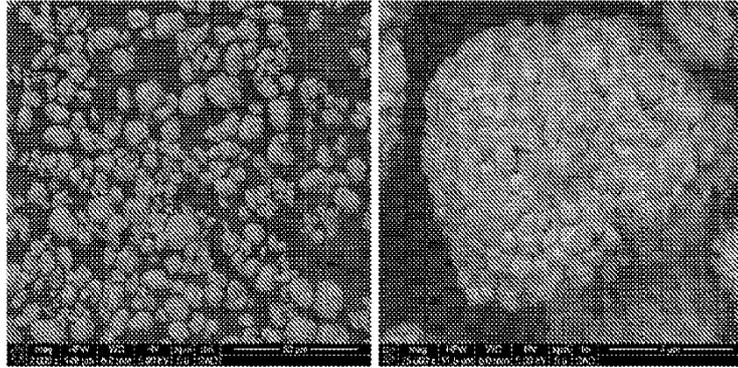
d es de 0.001 a 0.1;

45  $2.75 \leq (a + 2b + 2c + dV) \leq 3.10$ , en la que V es la valencia de D, y D es un ion metálico seleccionado de uno o más de magnesio, calcio, estroncio, cobalto, titanio, circonio, molibdeno, vanadio, niobio, níquel, escandio, cromo, cobre, zinc, berilio, lantano y aluminio, y además en el que por lo menos una porción del fosfato metálico de litio tiene una estructura de olivino; y

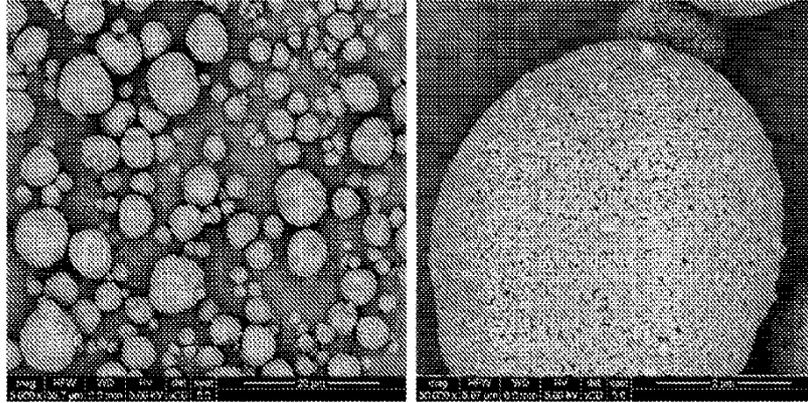
en el que el óxido metálico de litio es un óxido metálico de litio de níquel, manganeso, cobalto o combinaciones de los mismos.

7. El cátodo de la reivindicación 6, en el que el fosfato metálico de litio tiene un revestimiento conductor electrónico.
- 5 8. El cátodo de la reivindicación 7, en el que el óxido metálico de litio tiene un revestimiento conductor electrónico que es grafito, carbono amorfo o una combinación de los mismos.
9. El cátodo de la reivindicación 6, en el que la esfericidad media del óxido metálico de litio es de 0.4 a 1.0 y la esfericidad media del fosfato metálico de litio es de 0.4 a 1.0 y opcionalmente en el que la esfericidad media del óxido metálico de litio con respecto a la esfericidad media del fosfato metálico de litio tiene una relación de 0.4 a 2.5.
- 10 10. El cátodo de la reivindicación 6, en el que la cantidad de fosfato metálico de litio es de 5% a 49% en peso de la mezcla.
11. El cátodo de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que D es magnesio, cobalto o una mezcla de magnesio y cobalto.
12. El cátodo de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que  $(a + 2b + 2c + dV) \neq 3.00$ .
- 15 13. Una batería de iones de litio que comprende el cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

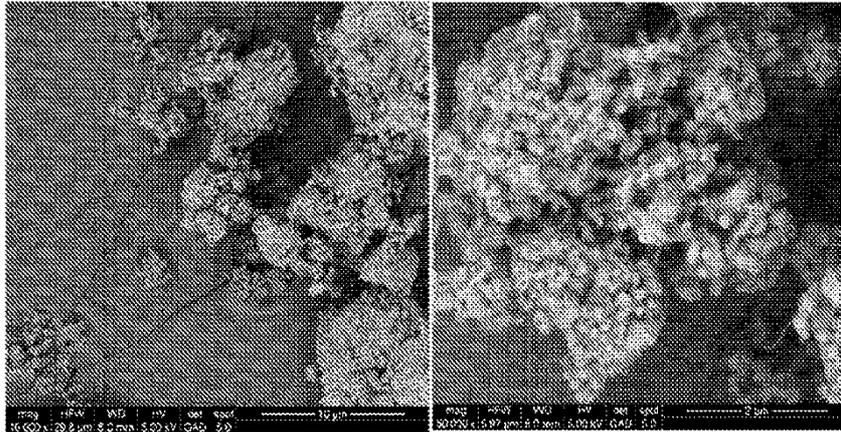
*Fig. 1*



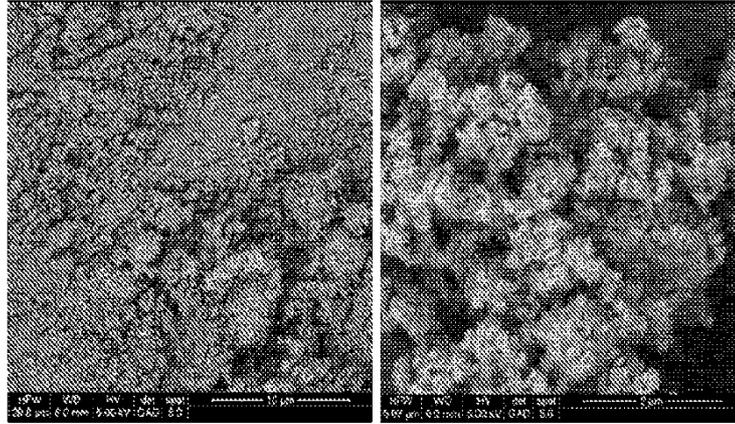
*Fig. 2*



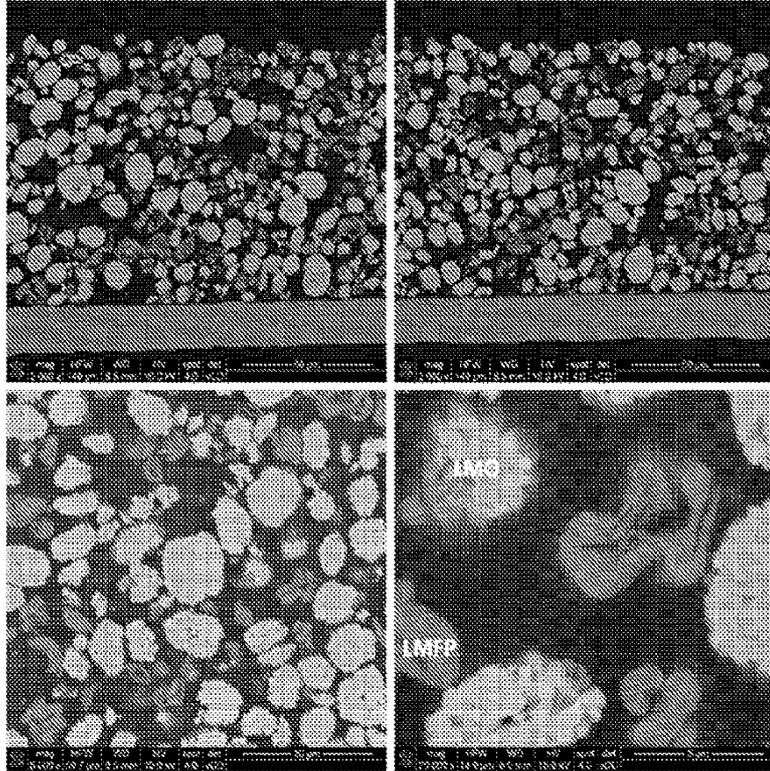
*Fig. 3*



*Fig. 4*



*Fig. 5*



*Fig. 6*

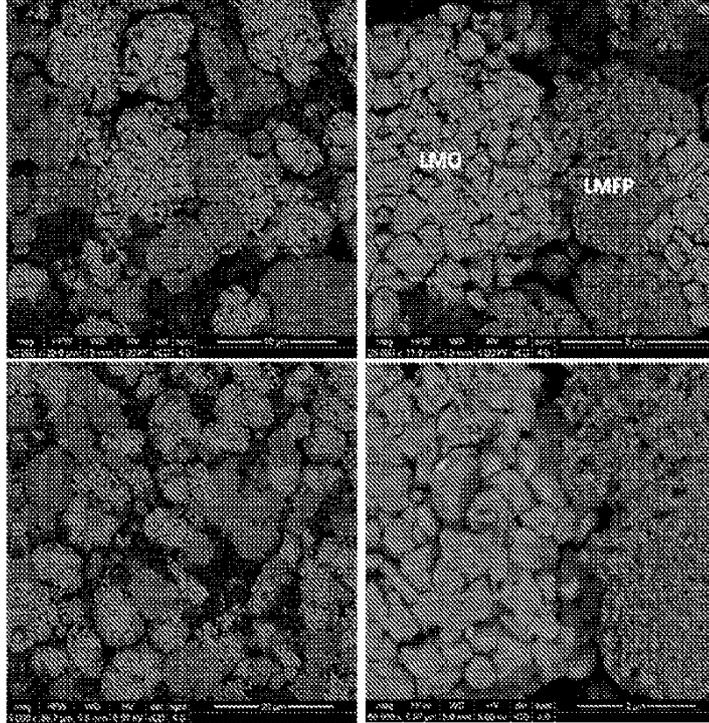


Fig. 7

