

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 155**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/137 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2019 E 19152678 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2022 EP 3531481**

54 Título: **Materiales para electrodos compuestos**

30 Prioridad:

14.02.2018 TW 10705391

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

07.12.2022

73 Titular/es:

**PROLOGIUM TECHNOLOGY CO., LTD. (50.0%)
No.6-1, Ziqiang 7th Rd., Zhongli Dist.
Taoyuan City 320, TW y
PROLOGIUM HOLDING INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

YANG, SZU-NAN

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 930 155 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales para electrodos compuestos

5 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION****Campo de invención**

10 [0001] La presente invención se refiere a un material de electrodo, en particular a un material de electrodo compuesto adaptado para un sistema de batería secundaria de iones de litio.

Técnica relacionada

15 [0002] El electrolito líquido se usa normalmente para la batería secundaria de iones de litio existente como medio de transporte para los iones de litio. Sin embargo, la naturaleza volátil del electrolito líquido puede afectar negativamente al cuerpo humano y al medio ambiente. Además, también constituye una gran preocupación en materia de seguridad para los usuarios de baterías debido a la inflamabilidad del electrolito líquido.

20 [0003] Además, una razón para la desestabilización de baterías de litio es la mayor actividad superficial del electrodo negativo y el mayor voltaje del electrodo positivo. Cuando el electrolito líquido está en contacto directo con los electrodos, las interfaces entre ellos se desestabilizan y se produce la reacción exotérmica para formar una capa de pasivación. Estas reacciones consumen el electrolito líquido y el ion de litio y generan calor. Cuando se produce un cortocircuito local, la temperatura local aumenta rápidamente. La capa de pasivación se vuelve inestable y libera calor. Esta reacción exotérmica es acumulativa para hacer que la temperatura de la batería entera siga aumentando. Una de las preocupaciones relativas a la seguridad del uso de una batería es que una vez que la temperatura de batería aumenta hasta una temperatura inicial (temperatura de activación), se inicia la fuga térmica para provocar una ignición o explosión de la batería. Este hecho constituye un importante problema de seguridad para su uso.

30 [0004] En los últimos años, los electrolitos sólidos son objeto de una investigación especializada. Por ejemplo, el documento US 6 451 487 B1 se refiere a un electrodo compuesto para una célula electroquímica que usa un electrolito mineral sólido vítreo para humedecer y adherirse a al menos parte de la superficie de las fases sólidas presentes, como el colector de corriente, material activo del electrodo, y a al menos parte de un aditivo de conducción electrónica, de modo que estas superficies de contacto permanezcan protegidas por una fase totalmente impermeable al mineral por ser inaccesible a los componentes de un segundo electrolito sólido, que es un electrolito polimérico orgánico y para preservar así esta porción de la superficie de cualquier formación de películas de pasivación nocivas para la calidad de los contactos eléctricos.

40 [0005] En general, la conductividad de iones de los electrolitos sólidos es similar a la conductividad de iones de los electrolitos líquidos, sin tener la propiedad de evaporarse y quemarse. También, las interfaces entre los electrolitos sólidos y la superficie de materiales activos son relativamente estables, independientemente de la química o la electroquímica. Sin embargo, a diferencia del electrolito líquido, el área de contacto entre los electrolitos sólidos con los materiales activos es bastante pequeña, la superficie de contacto es deficiente, y la constante de velocidad de transferencia de carga es baja. Por lo tanto, existe el problema de que las resistencias de interfaz de transferencia de carga de los materiales activos con los electrodos positivos y negativos son grandes, lo cual resulta adverso para la transmisión eficiente de iones de litio. Por lo tanto, sigue siendo difícil sustituir completamente los electrolitos líquidos por los electrolitos sólidos.

45 [0006] Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar materiales de electrodo compuesto mejorados para resolver los problemas mencionados anteriormente.

50 **RESUMEN DE LA INVENCION**

55 [0007] Es un objetivo de esta invención proporcionar materiales de electrodo compuesto para subsanar los defectos anteriores. La película pasiva artificial (APF) se utiliza para evitar de manera eficaz que los electrolitos líquidos entren en contacto con los materiales activos. Por lo tanto, se puede evitar el consumo innecesario de iones de litio y la degradación de la batería de litio.

60 [0008] Además, otro objetivo de esta invención es proporcionar materiales de electrodo compuesto con una capa intermedia y una capa externa construidas con porcentajes diferentes del electrolito sólido y del electrolito de gel/líquido. Por lo tanto, desaparecen los problemas de la alta resistencia de la transferencia de carga y la deficiente

superficie de contacto, causados por el contacto directo del electrolito sólido y el material activo. Se reduce la cantidad de disolventes orgánicos y se mejora la seguridad de la batería.

[0009] Con el fin de implementar lo que se menciona anteriormente, esta invención divulga materiales de electrodo compuesto, que incluyen un material activo, una película pasiva artificial, una capa intermedia y una capa externa. La película pasiva artificial cubre el material activo, y la capa intermedia y la capa externa cubren el exterior en secuencia. Tanto la capa intermedia como la capa externa incluyen un electrolito sólido y un electrolito de gel/líquido. El contenido del electrolito de gel/líquido es mayor que el contenido del electrolito sólido en la capa intermedia. El contenido del electrolito sólido es mayor que el contenido del electrolito de gel/líquido en la capa externa. El material activo está recubierto con una película pasiva artificial en su superficie para bloquear eficazmente el contacto del electrolito y el material activo para evitar el consumo innecesario de iones de litio, lo que puede provocar la degradación de la batería de litio. Además, la capa intermedia y la capa externa se forman con diferentes proporciones de concentración. Por lo tanto, la mejor conducción de iones se consigue con una menor resistencia a la transferencia de carga y una cantidad reducida de disolvente orgánico. La cantidad de electrolitos de gel/líquidos se reduce significativamente. Desaparecen los problemas de la alta resistencia de la transferencia de carga y superficie de contacto deficiente, causados por el contacto directo del electrolito sólido y el material activo. La mejor conducción de iones se consigue con la seguridad mejorada.

[0010] El alcance adicional de la aplicabilidad de la presente invención se hará evidente a partir de la descripción detallada que se proporciona a continuación. Sin embargo, se debe entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican formas de realización preferidas de la invención, se dan sólo a modo de ilustración, ya que varios cambios y modificaciones en el espíritu y alcance de la invención se harán evidentes para los expertos en la técnica en esta descripción detallada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0011] La presente invención se comprenderá con mayor claridad a partir de la descripción detallada que se proporciona a continuación en el presente documento de forma ilustrativa, y por lo tanto no limitativa de la presente invención, y en la que:

FIG. 1 es un diagrama esquemático de los materiales de electrodo compuesto de esta invención.

FIG. 2 es un diagrama esquemático con ampliación parcial de los materiales de electrodo compuesto de esta invención.

FIG. 3 es un diagrama esquemático con ampliación parcial de otra forma de realización de los materiales de electrodo compuesto de esta invención.

FIG. 4 es un diagrama esquemático de los materiales de electrodo compuesto adaptados para una batería de litio de esta invención.

FIG. 5 es un diagrama esquemático de otra forma de realización de los materiales de electrodo compuesto adaptados para una batería de litio de esta invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0012] La invención proporciona materiales de electrodo compuesto. Tanto los electrolitos sólidos como los electrolitos de gel/líquido tienen sus propias ventajas y desventajas. Hoy en día, sigue siendo difícil reemplazar completamente los electrolitos líquidos por los electrolitos sólidos. Por lo tanto, es una fórmula más apropiada la mezcla con los electrolitos sólidos y los electrolitos de gel/líquido. Las ventajas de estos dos tipos de electrolitos se utilizan mediante la configuración de distribución con diferentes porcentajes, y las desventajas de los electrolitos se eliminan o minimizan para conseguir una mejor conducción de iones. Además, se considera que los materiales activos y los electrolitos de gel/líquido formarían una película de protección pasiva. La película pasiva artificial (APF) se utiliza para evitar eficazmente que los electrolitos de gel/líquido entren en contacto con los materiales activos. A continuación se describe la estructura del material activo y la estructura del electrodo.

[0013] Por favor, remítase a las figuras 1-3, que representan un diagrama esquemático de los materiales de electrodo compuesto de esta invención, un diagrama esquemático con ampliación parcial de los materiales de electrodo compuesto de esta invención, y un diagrama esquemático con ampliación parcial de otra forma de realización de los materiales de electrodo compuesto de esta invención. Los materiales de electrodo compuesto 10 de esta invención incluyen un material activo 11, una capa intermedia 12 y una capa externa 13. Se forma una película pasiva artificial

(APF) 101 en la superficie externa del material activo 11 y cubre el material activo 11 para evitar o reducir el contacto de los electrolitos de gel/líquido con el material activo 11. Por lo tanto, la película pasiva artificial (APF) 101 se puede considerar como una capa interna. La APF 101 incluye series de electrolitos no sólidos y series de electrolitos sólidos basándose o no en la transferencia de iones. El grosor de la APF 101 es sustancialmente inferior a 100 nanómetros. La serie de electrolitos no sólidos puede incluir materiales conductores, materiales cerámicos sin litio y las combinaciones de los mismos. Los materiales conductores incluyen un material carbonoso o un polímero conductor, y los materiales cerámicos sin litio incluyen circonia, sílice, alúmina, titania o un óxido de galio. Además, cuando la APF 101 está compuesta de los materiales cerámicos sin litio, la APF 101 puede estar formada por una deposición mecánica, una deposición física/química o combinaciones de las mismas. Para la deposición mecánica, se puede usar el molino de bolas o el lecho fluidificado. El grosor de la APF 101 es sustancialmente inferior a 100 nanómetros de la misma. Además, mediante la deposición física/química, se forma la estructura de película con escala atómica apilada. El grosor de la APF 101 puede ser sustancialmente inferior a 20 nanómetros de la misma. Además, cuando la APF 101 está compuesta de los materiales conductores, la APF 101 puede estar formada mediante los mismos métodos.

[0014] Para tal APF 101 compuesta por la serie de electrolitos no sólidos, el electrolito adicional es necesario como medio para transferir iones, en caso de que el grosor de la APF 101 sea mayor. En caso de que el grosor de la APF 101 sea menor, como la estructura de película apilada a escala atómica, la transferencia de iones podría realizarse directamente.

[0015] La serie de electrolitos sólidos puede incluir electrolito sólido a base de óxido, electrolito sólido de sulfuro, electrolito sólido de aleación de litio-aluminio o electrolito sólido de LiN_3 , que puede ser cristalino o vítreo. Cuando la APF 101 está compuesta del material carbonoso de los materiales conductores, el material carbonoso puede ser un grafito o un grafeno, o un polímero conductor. En la práctica, la estructura en la FIG. 2 es mejor que la estructura en la FIG. 3. Además, en la FIG. 2, la APF 101 está compuesta preferiblemente por una serie de electrolitos sólidos.

[0016] Como se ha mencionado anteriormente, basándose o no en la transferencia de iones, la APF 101 puede cubrir por completo el material activo 11, la APF 101 tiene poros para permitir que los electrolitos de gel/líquido entren en contacto con la superficie del material activo 11, o sus combinaciones.

[0017] Si Tomamos la FIG. 2 como ejemplo, la APF 101 cubre por completo el material activo 11 para evitar que los electrolitos de gel/líquido entren en contacto con el material activo 11. En la FIG. 3, por ejemplo, la APF 101 tiene poros para permitir que los electrolitos de gel/líquido entren en contacto con la superficie del material activo 11. La APF 101 puede estar formada por una serie de electrolitos no sólidos apilados en polvo. La estructura de polvos apilados puede formar poros para reducir el contacto con los electrolitos de gel/líquido y el material activo 11. Además, la estructura de polvos apilados soportaría la capa de interfaz de electrolito sólido (SEI), que se forma en la superficie del material activo 11, para aumentar la estabilidad química, electroquímica y térmica. Por lo tanto, se puede evitar el agrietamiento y la reconstrucción de la capa de SEI para reducir el consumo de iones de litio. En las figuras 2-3, el grosor de la APF 101 es aproximadamente de varios a docenas de nanómetros.

[0018] Después el párrafo siguiente describe la capa intermedia 12 fuera de la APF 101 y la capa externa 13 fuera de la capa intermedia 12. La capa intermedia 12 incluye un primer electrolito sólido 122 y un primer electrolito de gel/líquido 121, y la capa externa 13 incluye un segundo electrolito sólido 132 y un segundo electrolito de gel/líquido 131. Para facilitar la compresión de la estructura, se describe en primer lugar el proceso de fabricación de un electrodo. En términos generales, el electrodo 10 se mezcla con el material activo 11, un material conductor, un aglutinante y el electrolito de gel/líquido que incluye el disolvente orgánico y la sal de litio. En esta invención, la APF 101 se forma en la superficie del material activo 11. El material activo 11 con la APF 101 se mezcla con el material conductor, el aglutinante y el electrolito de gel/líquido que incluye el disolvente orgánico y la sal de litio. Luego se extrae el electrolito de gel/líquido y se obtiene un primer volumen M1 del electrolito de gel/líquido. Después el material activo 11 se mezcla con el material conductor y el aglutinante, allí habría una gran cantidad de agujeros con diferentes tamaños, como resultado de los tamaños de las partículas y las propiedades materiales. En general, el disolvente de suspensión y el material activo 11 forman agujeros mayores durante el secado. Los diámetros de los agujeros son aproximadamente de más de 500 nanómetros y la distancia a la película pasiva artificial 101 es mayor de 500 nanómetros. Las regiones del material activo 11 se mezclan con material más conductor y más aglutinante formando agujeros menores. Los diámetros de los agujeros son de aproximadamente menos de 500 nanómetros y están más cerca del material activo 10, distribuyéndose desde y fuera de la película pasiva artificial 101 hasta aproximadamente 500 nanómetros. Además, el volumen total de los agujeros menores es menor que el volumen total de los agujeros mayores. Preferiblemente, el volumen total de los agujeros menores es mucho menor que el volumen total de los agujeros mayores.

[0019] Los agujeros más grandes o los agujeros alejados del material activo 11 se rellenan con más o mayor concentración de segundo electrolito sólido 132. Los agujeros más pequeños o los agujeros más cercanos al material activo 11 se rellenan con menos o menor concentración de primer electrolito sólido 122. Luego el primer electrolito de gel/líquido 121 y el segundo electrolito de gel/líquido 131 se rellenan conforme a las distancias y se obtiene un segundo volumen M2 del electrolito de gel/líquido. Por lo tanto, el primer electrolito sólido 122 y el primer electrolito de gel/líquido 121 se rellenan en los agujeros dentro de la escala desde la APF 101 hasta aproximadamente 500 nanómetros y/o los agujeros con un diámetro inferior a 500 nanómetros para formar la capa intermedia 12. El segundo electrolito sólido 132 y el segundo electrolito de gel/líquido 131 se rellenan en los agujeros con distancias de más de aproximadamente 500 nanómetros y/o los agujeros con un diámetro mayor de 500 nanómetros para formar la capa externa 13. El material activo 11 y las distribuciones relacionadas en estos dibujos, la FIG. 1-3 por ejemplo, son meramente esquemáticos y no están destinados a limitar la distribución de los materiales. Debido a algunos agujeros, que están ocupados por los electrolitos de gel/líquido, se rellenan con el primer electrolito sólido 122 y el segundo electrolito sólido 132, el segundo volumen M2 no será superior al primer volumen M1. Preferiblemente, el segundo volumen M2 será mucho menor que el primer volumen M1 para reducir significativamente la cantidad de uso del electrolito de gel/líquido. El primer electrolito de gel/líquido 121 y el segundo electrolito de gel/líquido 131 son los mismos o diferentes materiales. El primer electrolito sólido 122 y el segundo electrolito sólido 132 son los mismos o diferentes materiales.

[0020] Por lo tanto, el contenido del primer electrolito de gel/líquido 121 es mayor que el contenido del primer electrolito sólido 122 en la capa intermedia 12. El contenido del segundo electrolito sólido 132 es mayor que el contenido del segundo electrolito de gel/líquido 131 en la capa externa 13. Es indiscutible que tanto la capa intermedia 12 como la capa externa 13 incluyen los materiales conductores y el aglutinante resulta de la formación del electrodo. En general, un volumen del primer electrolito de gel/líquido 121 de la capa intermedia 12 es mayor que el 50% del volumen total del primer electrolito de gel/líquido 121 y el primer electrolito sólido 122 de la capa intermedia 12, es preferiblemente mayor que el 90%. Un volumen del segundo electrolito sólido 132 de la capa externa 13 es mayor que el 50% del volumen total del segundo electrolito de gel/líquido 131 y el segundo electrolito sólido 132 de la capa externa 13, es preferiblemente mayor que el 90%. Por lo tanto, se consigue tanto la mejora de la seguridad, reduciendo la cantidad del electrolito de gel/líquido, como la mejora de la conducción de iones, resolviendo los problemas de menor y deficiente superficie de contacto entre el electrolito sólido y el material activo y la alta resistencia de la transferencia de carga.

[0021] La capa intermedia 12 está en contacto directo con el material activo 11 (o la APF 101) para transferir iones. Si la capa intermedia 12 estuviera compuesta principalmente por el electrolito sólido, se enfrentaría a los mismos problemas que la técnica convencional, como una superficie de contacto menor y deficiente entre el electrolito sólido y el material activo y la alta resistencia de la transferencia de carga. Por lo tanto, la capa intermedia 12 está compuesta principalmente por el electrolito de gel/líquido. El contenido del primer electrolito de gel/líquido 121 es mayor que el contenido del primer electrolito sólido 122. El volumen del primer electrolito de gel/líquido 121 de la capa intermedia 12 es mayor que el 50% del volumen total del primer electrolito de gel/líquido 121 y el primer electrolito sólido 122 de la capa intermedia 12, es preferiblemente mayor que el 90%, para ofrecer una mejor conducción de iones no direccional. Además, el estado de la superficie de contacto entre el primer electrolito de gel/líquido 121 y el material activo 11 (o la APF 101) es mucho mejor que la superficie de contacto del electrolito sólido con el material activo. Se reducen las resistencias de la interfaz de transferencia de carga. Una distancia entre la capa intermedia 12 y la película pasiva artificial 101 no es superior a 500 nanómetros, o el primer electrolito de gel/líquido 121 y el primer electrolito sólido 122 de la capa intermedia 12 se rellenan en agujeros con un diámetro inferior a aproximadamente 500 nanómetros.

[0022] Una distancia entre la capa externa 13 y la película pasiva artificial 101 es superior a 500 nanómetros, o el segundo electrolito de gel/líquido 131 y el segundo electrolito sólido 132 de la capa externa 13 se rellenan en agujeros con un diámetro superior a aproximadamente 500 nanómetros. Por lo tanto, la capa intermedia 12 está compuesta principalmente por el electrolito sólido. El volumen del segundo electrolito sólido 132 de la capa externa 13 es mayor que el 50% del volumen total del segundo electrolito de gel/líquido 131 y el segundo electrolito sólido 132 de la capa externa 13, es preferiblemente mayor que el 90%. La cantidad de uso del disolvente orgánico (el electrolito de gel/líquido) se reduce para adquirir un mejor rendimiento térmico y garantizar la seguridad. En la capa externa 13, la dirección de la conducción de iones está determinada por el contacto de partículas de electrolito sólido. Por lo tanto, la conducción de iones está en una dirección específica para permitir que los iones de litio realicen un transporte masivo y de alta velocidad.

[0023] El electrolito sólido de la capa intermedia 12 y la capa externa 13 puede ser el mismo que el electrolito sólido de la APF 101 mencionado anteriormente.

[0024] A continuación se describen otras ilustraciones de materiales para el electrolito sólido anterior. El electrolito sólido de sulfuro puede ser un $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ vítreo, un $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PS}_z$ cristalino, un $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ cerámico vítreo o la combinación de los mismos.

donde M es Si, Ge, Sn o su combinación;

5

$$x' + 4y' + 5 = 2Z', 0 \leq y' \leq 1.$$

[0025] El $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ vítreo puede ser $70\text{Li}_2\text{S-30P}_2\text{S}_5$ vítreo, $75\text{Li}_2\text{S-25P}_2\text{S}_5$, $80\text{Li}_2\text{S-20P}_2\text{S}_5$ o su combinación. La cerámica vítrea $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ puede ser cerámica vítrea $70\text{Li}_2\text{S-30P}_2\text{S}_5$, $75\text{Li}_2\text{S-25P}_2\text{S}_5$, $80\text{Li}_2\text{S-20P}_2\text{S}_5$ o su combinación. El $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PS}_z$ puede ser Li_3PS_4 , Li_4SnS_4 , Li_4GeS_4 , $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_4\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_{9,5}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$, $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{Si}$, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $0,4\text{LiI-0,6Li}_4\text{SnS}_4$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ o su combinación.

10

[0026] El electrolito sólido a base de óxido puede ser un electrolito sólido a base de óxido de estructura de fluorita. Por ejemplo, circonia estabilizada con itria (YSZ) con una fracción molar del 3-10%. El electrolito sólido a base de óxido puede ser un electrolito sólido a base de óxido ABO_3 , como dopaje LaGaO_3 . El electrolito sólido a base de óxido puede ser $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, donde $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$. Además, el electrolito sólido a base de óxido puede ser $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{Na}_{3,3}\text{Zr}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{Si}_3\text{PO}_{12}$, $\text{Li}_{3,5}\text{Si}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{3,5}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0,38}\text{La}_{0,56}\text{Ti}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{Li}_{0,34}\text{LaTiO}_{2,94}$.

15

[0027] Por supuesto, también se pueden usar los electrolitos sólidos restantes, que no se enumeran en detalle anteriormente. La lista anterior es meramente ilustrativa y no está destinada a limitar la invención a los electrolitos sólidos mencionados anteriormente.

20

[0028] Aplicados en la práctica a los sistemas de batería, los materiales de electrodo compuesto 10 de esta invención pueden servir de electrodo, como electrodo positivo. Por favor, remítase a la FIG. 4, los materiales de electrodo compuesto 10, otro electrodo 30, el separador 42, dos colectores de corriente 41, 43 forman el sistema de batería. Además, ambos electrodos, el electrodo positivo y el electrodo negativo, pueden usar los materiales de electrodo compuesto 10 de esta invención, véase la FIG. 5.

25

[0029] Por consiguiente, en esta invención, la película pasiva artificial (APF) se utiliza para evitar eficazmente que los electrolitos líquidos entren en contacto con los materiales activos. Así, se puede evitar el consumo innecesario de iones de litio y la degradación de la batería de litio. Además, la capa intermedia y la capa externa están construidas con porcentajes diferentes de electrolito sólido y de electrolito de gel/líquido. La capa externa puede permitir que los iones de litio se transfieran a gran velocidad, y la capa intermedia ofrece una conducción de iones no direccional. Por lo tanto, se consigue una mejor conducción de iones no direccional. Se reduce la cantidad de uso del disolvente orgánico (el electrolito de gel/líquido) para obtener un mejor rendimiento térmico y garantizar la seguridad. Además, el sistema de electrolito dual, el electrolito sólido y el electrolito de gel/líquido, puede aumentar eficazmente la conducción de iones. Especialmente, cuando el electrolito sólido es el electrolito sólido a base de óxido, se mantiene la alta estabilidad química y se aumentan la conductividad de iones y la compatibilidad del electrodo a través de este sistema de electrolito dual.

30

35

40

REIVINDICACIONES

1. Material de electrodo compuesto, que comprende:
 - 5 un material activo;
 - una película pasiva artificial que cubre el material activo;
 - una capa intermedia, que cubre la película pasiva artificial, incluyendo la capa intermedia un primer electrolito sólido y un primer electrolito de gel/líquido, donde un contenido del primer electrolito de gel/líquido es mayor que un contenido del primer electrolito sólido; y
 - 10 una capa externa, que cubre la capa intermedia, incluyendo la capa externa un segundo electrolito sólido y un segundo electrolito de gel/líquido, donde un contenido del segundo electrolito sólido es mayor que un contenido del segundo electrolito de gel/líquido.
- 15 2. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 1, donde un grosor de la película pasiva artificial es inferior a 100 nanómetros.
3. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 1, donde la película pasiva artificial está compuesta por un electrolito sólido, que cubre totalmente el material activo.
- 20 4. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 1, donde la película pasiva artificial es un electrolito no sólido.
- 25 5. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 4, donde la película pasiva artificial se selecciona del grupo que consiste en materiales conductores, materiales cerámicos sin litio y las combinaciones de los mismos, donde los materiales conductores incluyen un material carbonoso o un polímero conductor, y los materiales cerámicos sin litio incluyen circonia, sílice, alúmina, titanía u óxido de galio.
- 30 6. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 1, donde el primer electrolito sólido de la capa intermedia y el segundo electrolito sólido de la capa externa son electrolitos sólidos cristalinos o vítreos.
7. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 1, donde una distancia entre la capa intermedia y la película pasiva artificial no es superior a 500 nanómetros.
- 35 8. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 1, donde una distancia entre la capa externa y la película pasiva artificial es superior a 500 nanómetros.
9. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 1, donde un volumen del primer electrolito de gel/líquido de la capa intermedia es superior al 50% del volumen total del primer electrolito de gel/líquido y el primer electrolito sólido de la capa intermedia.
- 40 10. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 9, donde un volumen del primer electrolito de gel/líquido de la capa intermedia es superior al 90% del volumen total del primer electrolito de gel/líquido y el primer electrolito sólido de la capa intermedia.
- 45 11. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 1, donde un volumen del segundo electrolito sólido de la capa externa es superior al 50% del volumen total del segundo electrolito de gel/líquido y el segundo electrolito sólido de la capa externa.
- 50 12. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 11, donde un volumen del segundo electrolito sólido de la capa externa es superior al 90% del volumen total del segundo electrolito de gel/líquido y el segundo electrolito sólido de la capa externa.
- 55 13. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 1, donde los materiales de electrodo compuesto sirven como electrodo positivo y/o negativo de una batería de litio.
- 60 14. Material de electrodo compuesto según la reivindicación 1, donde el primer electrolito de gel/líquido y el primer electrolito sólido de la capa intermedia se rellenan en agujeros con un diámetro inferior a unos 500 nanómetros aproximadamente, y el segundo electrolito de gel/líquido y el segundo electrolito sólido de la capa externa se rellenan en agujeros con un diámetro superior a unos 500 nanómetros aproximadamente.

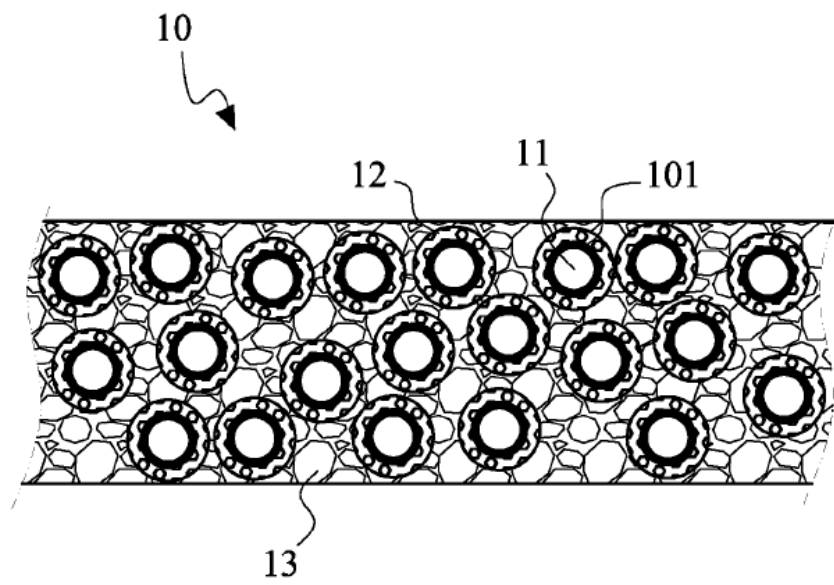


FIG. 1

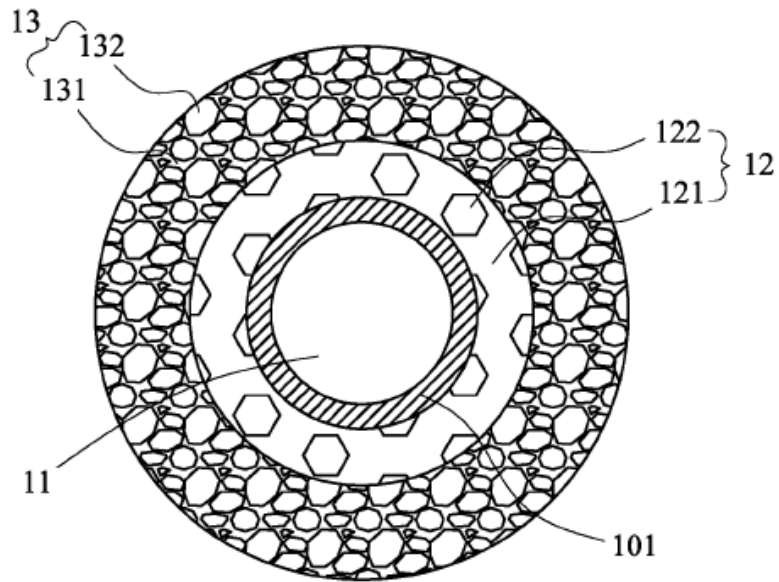


FIG. 2

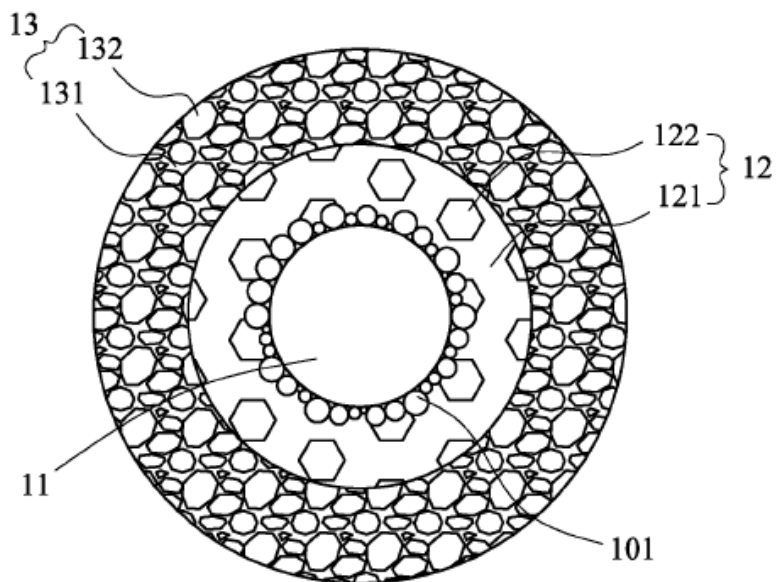


FIG. 3

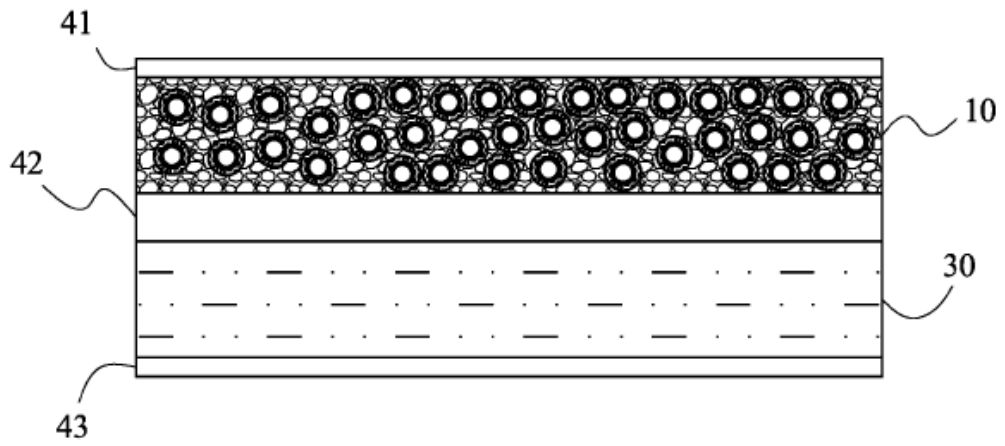


FIG. 4

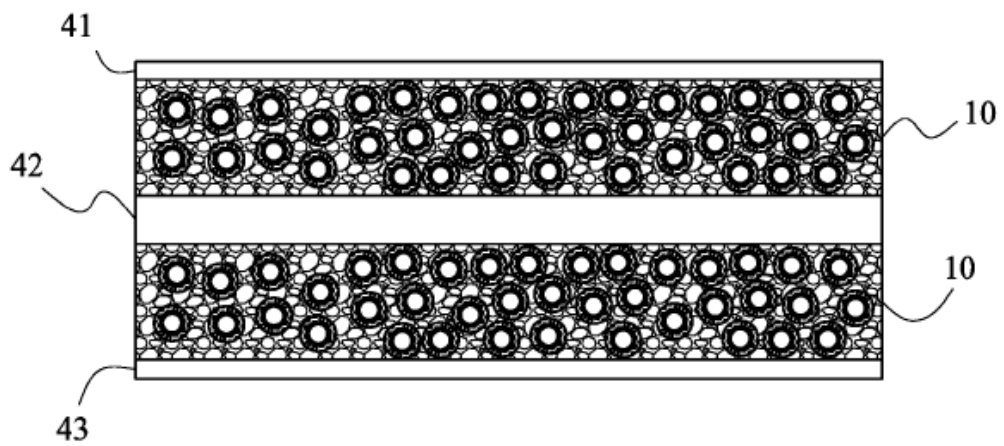


FIG. 5