

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 050**

51 Int. Cl.:
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
C01B 25/30 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10150049 .4**
 96 Fecha de presentación: **04.01.2010**
 97 Número de publicación de la solicitud: **2207229**
 97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **FOSFATO DE LITIO-HIERRO QUE TIENE UNA VACANTE DE OXÍGENO Y ESTÁ DOPADO EN LA POSICIÓN DEL Fe Y PROCEDIMIENTO DE SINTERIZACIÓN RÁPIDA EN FASE SÓLIDA PARA EL MISMO.**

30 Prioridad:
08.01.2009 CN 200910095401

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2011

73 Titular/es:
**HENGDIAN GROUP DMEGC MAGNETIC LIMITED
 COMPANY
 HENGDIAN INDUSTRIAL ZONE
 DONGYANG CITY ZHEJIANG 322118, CN**

72 Inventor/es:
**Jin, Jiangjian;
 Wang, Guoguang;
 Xu, Jun y
 Bao, Daxin**

74 Agente: **Morales Durán, Carmen**

ES 2 371 050 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

Fosfato de litio-hierro que tiene una vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe y procedimiento de sinterización rápida en fase sólida para el mismo

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un material para baterías de iones de litio y a un procedimiento de preparación del mismo, especialmente a un fosfato de litio-hierro para material catódico para iones de litio que tiene una vacante de oxígeno y dopado en la posición del Fe y a un procedimiento de preparación mediante sinterización rápida en microondas para el mismo.

Antecedentes de la invención

15 En los últimos años, con el rápido desarrollo de las baterías de iones de litio, la demanda de varios productos electrónicos portátiles y de herramientas de comunicación por baterías de iones de litio aumenta gradualmente y el suministro de energía de los iones de litio dinámicos a gran escala también se desarrolla con rapidez. El material catódico es una parte importante de una batería de los iones de litio y la investigación sobre nuevos materiales catódicos se ha convertido en clave para determinar el desarrollo de las baterías de iones de litio. En la actualidad, el LiCoO_2 comercial a gran escala tiene los problemas de una toxicidad comparativamente grande, un precio elevado y problemas de seguridad. Aunque el LiNiO_2 tiene menores costes y mayor capacidad, es difícil de producir y tiene una mala estabilidad térmica y un enorme problema de seguridad. La espinela de LiMn_2O_4 tiene costes bajos y buena seguridad, pero tiene poca capacidad y mal rendimiento de ciclos a temperatura elevada. Con el fin de satisfacer la creciente demanda del mercado es necesario desarrollar nuevos materiales del cátodo de precio bajo con un rendimiento excelente. El LiFePO_4 ortogonal olivino para el nuevo material del cátodo de la batería de iones de litio tiene una capacidad elevada y una tensión estacionaria de carga y descarga, y, especialmente, su precio bajo, buena seguridad, buena estabilidad térmica y propiedades ecológicas lo convierten en el material del cátodo con mayor potencial.

30 El LiFePO_4 existe en forma de mineral de fosfato de litio-hierro en la naturaleza. Pertenece al sistema ortorrómbico (D162h, Pmnb) y tiene una estructura en orden olivino. Hay cuatro unidades de LiFePO_4 en cada celda del cristal, en la que los parámetros de la celda se expresan del siguiente modo: $a=6,0089\text{Å}$, $b=10,334\text{Å}$ y $c=4,693\text{Å}$. En el LiFePO_4 , los átomos de oxígeno están empaquetados aproximadamente en redes hexagonales compactas (hcp) y el átomo de fósforo se localiza en el intervalo del tetraedro y el átomo de hierro y el átomo de litio se localizan en el intervalo del hexaedro, respectivamente. Los octaedros de FeO_6 conectan en puntos comunes sobre el plano b-c del cristal. Un octaedro de FeO_6 comparte un borde común con dos octaedros de LiO_6 , mientras que un tetraedro de PO_4 comparte un borde común con un octaedro de FeO_6 y dos octaedros de LiO_6 . El Li^+ tiene movilidad bidimensional y puede salir y entrar durante el proceso de carga y descarga. Los fuertes enlaces covalentes de P-O forman enlaces químicos tridimensionales de deslocalización, de modo que LiFePO_4 tiene una estabilidad fuerte de termodinámica y dinámica. No obstante, la fase pura de LiFePO_4 tiene la debilidad de una baja conductividad electrónica e iónica.

45 Además, el precio y la estabilidad del lote son dos factores importantes para hacer que el fosfato de litio-hierro esté comercialmente disponible, aunque, no obstante, todavía no han atraído suficiente atención en la actualidad. Los principales procedimientos actuales para la síntesis de fosfato de hierro-litio son el procedimiento de reacción en estado sólido a temperatura elevada, el procedimiento de coprecipitación en fase líquida, el procedimiento hidrotérmico, el procedimiento redox en fase líquida, el procedimiento de sinterización en microondas de fase sólida, el procedimiento de molturación mecánica con esferas etc. El procedimiento de reacción en estado sólido a temperatura alta es un procedimiento ampliamente usado en la actualidad, que usa la sal de hierro ferroso como fuente de hierro, después mezcla con una fuente de litio y de fósforo y, a continuación, sinteriza en atmósfera inerte para sintetizar fosfato de litio-hierro. No obstante, el coste del producto aumenta considerablemente debido al elevado precio de la fuente de hierro ferroso y con el fin de evitar la oxidación de la de hierro ferroso, el procedimiento de preparación se hace más complejo y es difícil de controlar la pureza del producto. Además, el tiempo general de sinterización es más e 6 horas al usar este procedimiento para preparar fosfato de litio-hierro.

55 Con el fin de resolver el problema de que la fase pura de LiFePO_4 tiene la debilidad de una baja conductividad electrónica e iónica, los investigadores realizaron una investigación considerable. La patente china CN100377392C divulga el material para el cátodo de fosfato de hierro-litio $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_{4-y}\text{N}_z$ que tiene una vacancia de oxígeno para la segunda batería de litio, en el que M es Li, Na, K, Ag, Cu. Usa N para reemplazar el O o usa el ion monovalente para reemplazar el Fe en LiFePO_4 para mejorar el rendimiento de conductividad electrónica e iónica de LiFePO_4 en algún grado. La patente china CN1328808C proporciona un material del cátodo de fosfato de nitrógeno $\text{Li}_x\text{A}_a\text{M}_m\text{B}_b\text{PO}_z\text{N}$ para la batería de litio secundaria, en la que la conductividad electrónica e iónica del material se ha mejorado dopando en la posición sencilla o doble del Li y/o M en LiFePO_4 . Tanto CN100377392C como CN1328808C usan el procedimiento de sinterización de fase sólida a temperatura elevada para la preparación del material, que tiene los problemas de un alto consumo de energía, un tiempo de sinterización prolongado y un rendimiento inestable del producto. La solicitud de patente china CN101279725A divulga un procedimiento de

sinterización rápida en fase sólida de microondas del fosfato de litio-hierro del material del cátodo de la batería de ion de litio. Usa el hierro férrico como fuente de hierro para resolver el problema de que el ion ferroso es fácil de oxidar y causa impureza del producto. También reduce el tiempo de reacción convencional de 6-30 horas a 20-60 minutos, lo que mejora la eficiencia de la producción, ahorra consumo de energía, reduce los costes de producción y mejora la estabilidad del lote. Los productos preparados mediante este procedimiento tienen una buena procesabilidad de la placa de electrodos, buena conductividad y buena electroquímica. CN1691380A divulga un material de fosfato de nitrógeno para usar en una batería de litio que tiene la fórmula química $\text{Li}_x\text{A}_a\text{M}_m\text{B}_b\text{PO}_z\text{N}_x$ y en la que A es: Na, Mg, Ti, V, Cr, Cu, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, In, Ge, Ag, Hg, Au, Zr, Nb, W; M es: Fe, Co, Mn, Ni, V; B es: Li, Na, K, Ca, Mg, Ti, V, Cr, Cu, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, In, Ge, Ag, Hg, Au, Zr, Nb, W; M y B no son el mismo elemento al mismo tiempo; x, a, m, b, z, n representan el porcentaje molar, $0,9 \leq x \leq 4$; $0 \leq a \leq 0,1$; $0,5 \leq m \leq 1$; $0 \leq b \leq 0,5$; $3 \leq z \leq 4$; $0,01 \leq n \leq 1$.

Sumario de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe con el rendimiento de descarga a una tasa elevada, cuya fórmula molecular es $\text{Li}_{1-x}\text{Me}_a\text{M}_x\text{PO}_{4-y}\text{N}_z$, en la que Me es uno o más elementos seleccionados de Mg, Mn y Nd, M es uno o más elementos seleccionados de Li, Na, K, Ag y Cu; $0 \leq x \leq 0,1$, $0 < a \leq 0,1$, $0 < y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, en la que x y z no pueden ser 0 de forma simultánea.

La presente invención también proporciona un electrodo (cátodo) que comprende dicho material de fosfato de litio-hierro.

La presente invención también proporciona una celda electroquímica que comprende dicho electrodo.

La presente invención también proporciona un procedimiento de sinterización rápida de fase sólida para preparar el material de fosfato de litio-hierro mencionado anteriormente que tiene una vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe. Este procedimiento tiene las ventajas de una elevada eficiencia de producción u bajo consumo de energía. El producto preparado tiene un buen rendimiento del ciclo, buena estabilidad del lote, alta densidad de compactación y una excelente procesabilidad del electrodo.

La presente invención también proporciona un procedimiento para fabricar un electrodo y/o una celda electroquímica, en el que el electrodo y/o la celda electroquímica comprenden el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y dopado en la posición de Fe producido mediante el procedimiento de la presente invención.

La introducción de vacante de oxígeno en un semiconductor conducirá a la potenciación de la conductividad electrónica en el material y exhibirá una conductancia de tipo n. En el fosfato de litio-hierro, los iones de litio se difunden en el canal formado por el tetraedro de fosfato, que está afectado por la interacción de oxígeno. Cuando existen vacantes de oxígeno, la fuerza de coulomb sobre los iones de litio se reduce y el coeficiente de difusión de los iones de litio aumenta. Dado que hay vacantes de oxígeno en el material del cátodo de la presente invención, la conductividad electrónica y la conductividad iónica del material se pueden mejorar de forma obvia. Cuando se usa como material del cátodo en la batería, en comparación con el presente sistema, el rendimiento de índice alto es mayor. La estructura de olivino del material pueden mantenerse sin cambiar después de introducir iones de metal dopando en la posición del Fe, que estabiliza el rendimiento del ciclo estable, mejora la conductividad electrónica del fosfato de litio-hierro y el rendimiento de índice alto considerablemente. En comparación con el material del cátodo de fosfato de litio-hierro $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_{4-y}\text{N}_z$ divulgado en el documento CN100377392C, la conductividad electrónica y la conductividad iónica del material de fosfato de litio-hierro en la presente invención mejoran de forma eficaz mediante el dopaje adicional de Mg, Mn o Nd en la posición del Fe. Aunque el documento CN1328808C divulga que dos elementos se pueden dopar en la posición de Fe, sólo divulga, en general, los tipos de elementos a elegir. El inventor descubre que si Me es uno o más elementos seleccionados de Mg y Mn, y M es uno o más elementos seleccionados de Li, Na, K, Ag y Cu, el rendimiento del material de fosfato de litio-hierro resultante será inesperadamente mejor, que es considerablemente mayor que el fabricado dopando otros dos elementos cualquiera en la posición del Fe. El inventor cree que puede deberse al efecto sinérgico entre Me y M. El inventor también descubre que cuando Me es un elemento de tierras raras Nd, el índice de rendimiento del material resultantes es mejor que cuando Me es Mg o Mn, el rendimiento a índice alto (5C) será mayor y la capacidad de descarga del material puede ser más que 130mAh/g.

No hay vacantes de oxígeno ni elementos dopantes en el material de fosfato de litio-hierro preparado mediante el procedimiento de sinterización de fase sólida con microondas divulgado en el documento CN101279725A. Mediante la presente invención se realiza una gran mejora basada en el procedimiento mencionado anteriormente. Los parámetros del procedimiento correlativos se ajustan de un modo tal que el procedimiento sea adecuado para preparar el material de fosfato de hierro-litio que tiene una vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe en la presente invención. El inventor descubre que es viable usar el procedimiento de sinterización en fase sólida con microondas, especialmente para el material de fosfato de hierro-litio mencionado anteriormente que tiene una vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe en la presente invención. El bajo precio de la fuente de hierro férrico y el procedimiento de sinterización rápida en fase sólida con microondas en una etapa se usan para preparar fosfato de hierro-litio con una conductividad excelente. En comparación con otros procedimientos, los

productos preparados tienen una buena estabilidad del lote y rendimiento del ciclo.

Un procedimiento de sinterización rápida de fase sólida de la presente invención para el material de fosfato de litio-hierro que tiene una vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe comprende las etapas siguientes:

1. Preparar: Mezclar el compuesto de litio, el compuesto de Fe^{3+} , fosfato, el dopante y los aditivos en proporciones en las que la proporción molar de Li: Fe: Me: M: P es 1: (1-x): a: x: 1. La cantidad añadida del aditivo es 5-20%, preferentemente 10-15% en base a la masa total de la mezcla;

2. Mezclar: Usando preferentemente un agitador o un molino de arena como dispositivo; usando, por ejemplo, agua desionizada, agua corriente o un disolvente orgánico como etanol, aceite de carbón y etc. como disolvente, el tiempo de mezclado es 1-10 horas, preferentemente 1-3 horas; usando opcionalmente u horno o un dispositivo de granulación por atomización para secar la suspensión pesa tras la mezcla, la temperatura de secado es, preferentemente, 40-120 °C o, más preferentemente, 90-110°C cuando se usa el horno, temperatura de secado es, preferentemente, 140-360 °C o, más preferentemente, 270-320 °C cuando se usa el dispositivo de granulación por atomización.

3. Formar briquetas con la mezcla después de secar: Formar briquetas hace referencia al uso de la máquina de prensado o el extrusor para prensar la mezcla citada anteriormente hasta una briqueta o tira en forma de peine o masiva; o, en su lugar, formar briquetas, colocar la mezcla mencionada anteriormente en el horno de reacción de microondas, calentarlo bajo protección de mezcla gaseosa de (preferentemente pureza alta) Ar y H_2 , de los cuales el caudal es 0,01-50 l/min, el índice de calentamiento es 40-80 °C/min hasta calentar hasta la temperatura de 600-700 °C y manteniéndola durante 20-60 minutos, enfriando después hasta la temperatura ambiente; en el que, preferentemente, la proporción en volumen del gas H_2 es 6-10 % del volumen total y, preferentemente, el dispositivo seleccionado para el tratamiento térmico es el horno de sinterización de microondas con alimentación industrial 1,5-5 KW.

4. Tratamiento de triturado: Usando la molturación con esferas secundaria o la molturación con flujo de aire y etc., para obtener partículas distribuidas de forma uniforme de fosfato de litio:hierro, preferentemente en las que el contenido en carbono es 1-8 % en peso.

La etapa 1 mencionada anteriormente puede comprender también la adición a la mezcla de al menos un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de nitruro de litio, urea o nitruro de hierro.

Preferentemente, dicho compuesto de litio es al menos uno de nitruro de litio, fluoruro de litio, carbonato de litio, oxalato de litio, acetato de litio, hidróxido de litio monohidrato o dihidrógenofosfato de litio.

Preferentemente, dicho compuesto de Fe^{3+} es uno o más de hierro rojo y fosfato férrico, y el componente principal del hierro rojo es óxido férrico.

Preferentemente, dicho fosfato es al menos uno de hidrógenofosfato diamónico, dihidrógenofosfato amónico, fosfato triamónico o dihidrógenofosfato de litio.

Preferentemente, dicho aditivo es al menos uno de negro de carbono, negroacetileno, sacarosa, almidón, glucosa, carbón activado o alcohol polivinílico.

Preferentemente, dicho dopante M es el fluoruro, óxido o hidróxido del metal M y dicho dopante Me es fluoruro, óxido o hidróxido del metal Me.

Preferentemente, el disolvente añadido cuando se mezcla es agua desionizada, agua corriente o aceite de carbón.

La elección de la atmósfera de protección en las 3 etapas es muy importante para preparar el fosfato de hierro-litio que tiene una vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe en la presente invención. Por tanto, es capaz de estimular la reducción de Fe^{3+} en el procedimiento de sinterización y evitar la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} generada. Además, un tratamiento técnico de sólo 600-700 °C y 20-60 minutos es necesario para obtener el material de fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y dopado en la posición del Fe. En comparación con la preparación del fosfato de litio-hierro sin dopar, la temperatura de sinterización y el tiempo se reducen. Por tanto, es viable usar el procedimiento de sinterización rápida en fase sólida con microondas, especialmente para preparar dicho material de fosfato de hierro-litio mencionado anteriormente que tiene una vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe en la presente invención.

Se está investigando el material de fosfato de hierro-litio que tiene una vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe obtenido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención y su densidad de compactación puede ser, en general, más de 1,3 g/cm³; el material preparado mediante el procedimiento de la presente invención tiene las ventajas de una capacidad por gramo elevada, una fase de meseta de descarga estable y excelentes rendimientos de ciclo.

La presente invención tiene las siguientes ventajas en comparación con la técnica anterior:

(1) La conductividad electrónica y la conductividad iónica del fosfato de litio-hierro preparado que tiene vacante de oxígeno y dopado en la posición del Fe mejoran considerablemente por el efecto sinérgico entre el elemento Me y el elemento M en la posición del Fe.

5 (2) El rendimiento de la velocidad de la descarga del fosfato de litio-hierro preparado que tiene vacante de oxígeno y dopado en la posición del Fe es especialmente excelente cuando la tierra rara Nd y el elemento M están dopados en la posición del Fe de forma simultánea.

(3) El procedimiento de sinterización rápida en fase sólida en microondas para preparar el fosfato de litio-hierro preparado que tiene vacante de oxígeno y dopado en la posición del Fe reduce la temperatura de reacción considerablemente, acorta el tiempo de reacción, mejora la eficiencia de producción considerablemente y ahorra consumo de energía.

10 (4) La adición del aditivo puede conseguir el mezclado a nivel molecular con la mezcla a una temperatura elevada, finalmente, el aditivo recubre las partículas de fosfato de litio-hierro uniformemente en la forma del carbono amorfo y mejoran la conductividad y la capacidad del material, el rendimiento de la descarga y el rendimiento del ciclo a un índice alto, La adición de una cantidad demasiado pequeña de fuente de carbono podría conducir a una mala conductividad del material, mientras que demasiada fuente de carbono podría conducir a una reducción de la densidad de compactación y reducción del rendimiento de recubrimiento. Preferentemente, el excelente rendimiento global se puede conseguir cuando el contenido en la fuente de carbono es del 10 %-15 %. Adicionalmente, se usa el aditivo para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} . El Fe^{2+} recién producido con una actividad elevada reacciona con la fuente de litio y de fósforo rápidamente y se combina de forma estable para producir fosfato de litio-hierro con una pureza elevada.

20 (5) El producto preparado tiene una elevada densidad de compactación y una excelente procesabilidad del electrodo y, entretanto, el producto tiene una buena estabilidad del lote y excelente rendimiento del ciclo.

25 El material del cátodo proporcionado por la presente invención tiene una extensa aplicación. La batería de litio preparada mediante el material del cátodo tiene un buen rendimiento de seguridad y costes bajos, que se puede usar en los campos de las bicicletas eléctricas, motocicletas eléctricas, vehículos eléctricos, lámparas de mineros, patinetes, ordenadores portátiles, herramientas eléctricas y algunas fuentes de energía portátiles no convencionales, etc.

30 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra la distribución por tamaño de partícula del material del cátodo en el ejemplo 1; La Figura 2 muestra las curvas de descarga de la celda con botón simulado preparada de acuerdo con el ejemplo 1, que se comprueba en condiciones de índice de carga y descarga diferente con la tensión dentro del intervalo de 2,0 a 4,2 V, índices de carga y descarga de 0,1C, 0,5C, 3C, 5C, 8C respectivamente y temperatura de la prueba de $30^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$; y

35 La Figura 3 muestra la curva del rendimiento del ciclo de una batería de iones de litio cilíndrica 17500 preparada de acuerdo con el ejemplo 1, con la tensión en el intervalo de 2,5-4,2V, índices de carga y descarga de 0,5C y la temperatura de la prueba de $30^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$.

40 Descripción detallada de la invención

El seguimiento de realizaciones específicas de la presente invención proporciona una descripción adicional del carácter técnico, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

45 **EJEMPLO 1:** La preparación del material del cátodo de fosfato de litio-hierro $LiFe_{0,8}Mg_{0,1}Na_{0,1}PO_{3,95}$ de la presente invención

50 En primer lugar, el hidróxido de litio monohidrato, el óxido férrico, el hidróxido de magnesio, el fluoruro sódico y el dihidrógeno fosfato de amonio se pesan en la proporción molar de 1: 0,8: 0,1: 0,1: 1, y se añade un 12 % en peso de glucosa en base al peso de la mezcla. A continuación, la mezcla se introduce en el molino de arena para mezclar durante 3,5 horas, en el que la proporción entre las bolas, la mezcla y el agua es 2: 1: 1. La suspensión espesa mezclada se seca en un horno, se forman briquetas mediante el extrusor continuo y, después, se introduce en el horno microondas de reacción, se calienta hasta $650^{\circ}C$ con una velocidad de $50^{\circ}C/min$ y se mantiene durante 45 minutos bajo la protección de la mezcla de gases, que comprende gas argón de pureza alta y gas hidrógeno con el caudal de 10 l/min (en el que la proporción en volumen del gas hidrógeno es 8 %), después se enfría hasta la temperatura ambiente. Después de triturar con la trituradora, el material sinterizado se trata por etapas en el molino de flujo de aire. Después, se obtiene fosfato de litio-hierro en forma de partículas uniformes.

60 El contenido en carbono del material se detecta como un 5,6 %.

La densidad de compactación del material se detecta como un $1,4 g/cm^3$. El material preparado se analiza en el medidor láser de distribución del tamaño de grano, las partículas medidas del fosfato de litio-hierro son uniformes y finas, el diámetro medio del grano D50 es $1,12 \mu m$, D10 es $0,43 \mu m$, D90 es $2,92 \mu m$, y la distribución del grano es normal. SMD= $0,89 \mu m$ y VMD= $1,47 \mu m$.

65

El material del cátodo obtenido en el ejemplo 1, negro de acetileno y PVDF se pesan en una proporción en masa de 82:8:10. Los materiales se forman en electrodos después de moler de forma uniforme. Una batería se ensambla con la placa de metal litio como ánodo, el LiPF_6 se disuelve en el disolvente mezclado de carbonato de etilo y carbonato de dietilo como electrolito, en el que la concentración de LiPF_6 es 1,0 mol/l, la proporción en volumen entre carbonato de etilo y carbonato de dietilo es 1:1 y como separador se usa una película fina de polipropileno microporoso.

La Figura 2 muestra la curva de descarga en diferentes índices de carga y descarga. A una descarga de 0,1C, la capacidad por gramo reversible del material puede ser tan elevada como de 160 mAh/g. A una descarga de 0,5C, la capacidad por gramo reversible es 153 mAh/g. A una descarga de 3C, la capacidad por gramo reversible es 134 mAh/g. A una descarga de 5C, la capacidad por gramo reversible es 120 mAh/g. A una descarga de 8C, la capacidad por gramo reversible es 110 mAh/g. La capacidad por gramo es mayor, la fase de meseta de la descarga es más estable y el rendimiento es mayor.

Los materiales obtenidos se envían a una fábrica de baterías de iones de litio para procesar como placas de electrodos y después se ensamblan en baterías cilíndricas 17500. La Figura 3 muestra el rendimiento del ciclo medido del material en condiciones de índice de carga-descarga de 0,5C. Le eficiencia mantenida es superior al 95 % tras 300 ciclos.

EJEMPLO 2: La preparación del material del cátodo de fosfato de litio-hierro $\text{LiFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,02}\text{PO}_{3,97}\text{N}_{0,02}$ que tiene vacante de oxígeno de la presente invención

En primer lugar, el hidróxido de litio monohidrato, el óxido férrico, el tetróxido de manganeso, el dihidrógeno fosfato de amonio y el nitrato de litio se pesan en la proporción molar de 0,94: 0,49:0,0067: 1: 0,02, y se añade un 10 % en peso de glucosa en base al peso de la mezcla. A continuación, la mezcla se introduce en el molino de arena para mezclar durante 3 horas, en el que la proporción entre las bolas, la mezcla y el agua es 2: 1: 1. La suspensión espesa mezclada se pulveriza con una torre de pulverización y después se introduce en un horno microondas de reacción, se calienta hasta 630 °C con una velocidad de 50 °C/min y se mantiene durante 45 minutos bajo la protección de la mezcla de gases, que comprende gas argón de pureza alta y gas hidrógeno con el caudal de 10 l/min (la proporción en volumen del gas hidrógeno es 6%), después se enfría hasta la temperatura ambiente. Después de triturar con la trituradora, el material sinterizado se trata por etapas en el molino de flujo de aire. Después, se obtiene fosfato de litio-hierro en forma de partículas uniformes.

El contenido en carbono del material se detecta como un 4,2%.

El material del cátodo obtenido en el ejemplo 2, negro de acetileno y PVDF se pesan en una proporción en masa de 85:5:10. Los materiales se forman en electrodos después de moler de forma uniforme. Una batería se ensambla con la placa de metal litio como ánodo, el LiPF_6 se disuelve en el disolvente mezclado de carbonato de etilo y carbonato de dietilo como electrolito, en el que la concentración de LiPF_6 es 1,0 mol/l, la proporción en volumen entre carbonato de etilo y carbonato de dietilo es 1:1 y como separador se usa una película fina de polipropileno microporoso.

La capacidad por gramo reversible del material puede ser tan alta como de 155 mAh/g en condiciones de descarga de 0,2C, mientras que la capacidad por gramo reversible es 144 mAh/g en condiciones de descarga de 1C. La capacidad por es mayor, la fase de meseta de la descarga es más estable y el rendimiento es mayor.

EJEMPLOS 3-4 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 1-3

El material del cátodo que tiene la composición de a tabla 1 para batería secundaria de litio-hierro se prepara mediante el procedimiento de acuerdo con el ejemplo 2 en la presente invención, a excepción de que los correspondientes precursores dopantes se añaden en los precursores para las muestras con desplazamiento en la posición del Fe y las vacantes de oxígeno.

Tabla 1 composición del material del cátodo y resultado de la prueba de la batería modelo

Nº	Elemento	Fórmula química del material catódico	Capacidad de descarga (mAh/g)			Eficiencia de la capacidad de retención tras 1000 ciclos a 5 °C (%)	Densidad de compactación
			0,2C	1C	5C		
Ej. 3		$\text{LiFe}_{0,98}\text{Nd}_{0,01}\text{K}_{0,01}\text{PO}_{3,97}\text{N}_{0,02}$	153	143	130	98	1,32
Ej. 4		$\text{LiFe}_{0,98}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{PO}_{3,97}\text{N}_{0,02}$	152	140	131	98	1,34
Comp. 1		$\text{LiFe}_{0,99}\text{Na}_{0,02}\text{PO}_{3,97}\text{N}_{0,02}$	151	141	122	92	1,27
Comp. 2		$\text{LiFe}_{0,98}\text{Ag}_0\text{PO}_{3,97}\text{N}_{0,02}$	150	137	12	89	1,30
		$\text{LiFe}_{0,96}\text{Co}_{0,02}\text{Na}_{0,02}\text{PO}_{3,94}\text{N}_{0,04}$	145	134	117	91	1,28

5 A partir de la Tabla 1 se puede ver que el material del cátodo de la presente invención muestra mayor capacidad por gramo y mejor rendimiento de la tasa, especialmente, cuando el material del cátodo se dopa con Nd, y tiene mejor capacidad de descarga de más de 130 mAh/g en condiciones de un índice alto de 5C. Al mismo tiempo, el rendimiento del ciclo del material de la presente invención también es excelente en las condiciones de índice alto de 5C. La proporción de la eficiencia en la retención de la capacidad sigue manteniéndose en aproximadamente 98 % tras 1000 ciclos. Además, el material preparado mediante este procedimiento tiene una densidad de compactación alta y una procesabilidad excelente de la placa electrodo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe, que se caracteriza porque la fórmula molecular del fosfato de litio-hierro es $\text{Li}_{1-x}\text{Me}_a\text{M}_x\text{PO}_{4-y}\text{N}_z$, en la que Me es uno o más elementos seleccionados de Mg, Mn o Nd, y M es uno o más elementos seleccionados de Li, Na, K, Ag o Cu; en el que $0 \leq x \leq 0,1$, $0 < a \leq 0,1$, $0 < y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, en la que x y z no pueden ser 0 de forma simultánea.
- 10 2. Un procedimiento de sinterización rápida en fase sólida para preparar fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe, en el que la fórmula molecular del fosfato de litio-hierro es $\text{Li}_{1-x}\text{Me}_a\text{M}_x\text{PO}_{4-y}\text{N}_z$, en la que Me es uno o más elementos seleccionados de Mg, Mn o Nd, y M es uno o más elementos seleccionados de Li, Na, K, Ag o Cu; en la que $0 \leq x \leq 0,1$, $0 < a \leq 0,1$, $0 < y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, en la que x y z no pueden ser 0 de forma simultánea, en el que dicho procedimiento comprende las etapas siguientes:
- 15 (1) Pesar el compuesto litio, el compuesto de Fe^{3+} , el dopante de Me y M, el fosfato y el aditivo en la proporción molar de la fórmula química mencionada anteriormente, mezcla para obtener la mezcla, la cantidad añadida del aditivo es 5-20 % en base a la cantidad total de la mezcla;
- (2) Agitar o moler mezclando la mezcla citada anteriormente durante 1-10 horas, añadiendo al mismo tiempo el disolvente y secando después la suspensión espesa;
- 20 (3) Sinterizar: formar briquetas con la suspensión espesa seca o introducirla en el horno de sinterización de microondas directamente, calentarla con la protección de una mezcla gaseosa de Ar y H_2 con el caudal de 0,01-50 l/min, con un índice de aumento de temperatura de 40-80 °C/min: calentar hasta la temperatura de 600-700 °C y mantenerla durante 20-60 minutos, después enfriar hasta la temperatura ambiente;
- (4) Formación de polvo: Usando la molturación con bolas secundaria o la molturación por flujo de aire para obtener el fosfato de litio-hierro.
- 25 3. El procedimiento de sinterización rápida de fase sólida para el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa (1) comprende además añadir a la mezcla al menos uno de los compuestos que contienen nitrógeno seleccionados de nitruro de litio, urea o nitruro de hierro.
- 30 4. El procedimiento de sinterización rápida de fase sólida para el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que dicho compuesto de Fe^{3+} se selecciona de óxido férrico, fosfato férrico y la mezcla de los mismos.
- 35 5. El procedimiento de sinterización rápida de fase sólida para el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que dicho compuesto de litio es al menos uno de nitruro de litio, fluoruro de litio, carbonato de litio, oxalato de litio, acetato de litio, hidróxido de litio monohidrato o dihidrógenofosfato de litio.
- 40 6. El procedimiento de sinterización rápida de fase sólida para el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que dicho fosfato es al menos uno de hidrógenofosfato diamónico, dihidrógenofosfato amónico, fosfato triamónico o dihidrógenofosfato de litio.
- 45 7. El procedimiento de sinterización rápida de fase sólida para el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que la cantidad añadida de dicho aditivo es 10-15 % en peso en base a la masa total de la mezcla.
- 50 8. El procedimiento de sinterización rápida de fase sólida para el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que dicho aditivo es al menos un negro de carbono, negro de acetileno, sacarosa, almidón, glucosa, carbón activo o alcohol polivinílico.
- 55 9. El procedimiento de sinterización rápida de fase sólida para el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que en dicha mezcla gaseosa de Ar y H_2 , la proporción en volumen del gas H_2 6-10 % en base al volumen total.
- 60 10. El procedimiento de sinterización rápida de fase sólida para el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en el que en dicha etapa (2), cuando se mezcla, el disolvente añadido es agua desionizada o agua corriente o etanol o aceite de carbón, y el tiempo de la mezcla es 1-3 horas.
- 65 11. El procedimiento de sinterización rápida de fase sólida para el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y está dopado en la posición del Fe de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que dicho secado es el secado en horno o en un dispositivo de granulación por pulverización, la temperatura de secado es de

ES 2 371 050 T3

40-120 °C cuando se usa el horno y la temperatura de secado es 120-260 °C cuando se usa el dispositivo de granulación por pulverización.

5 12. Un electrodo (cátodo) que comprende el material de fosfato de litio-hierro de la reivindicación 1 o producido mediante el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11.

13. Una celda electroquímica que comprende un electrodo de acuerdo con la reivindicación 12.

10 14. Un procedimiento para fabricar un electrodo y/o una celda electroquímica, en el que el electrodo y/o una celda electroquímica comprende el fosfato de litio-hierro que tiene vacante de oxígeno y dopado en la posición de Fe producido mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11.

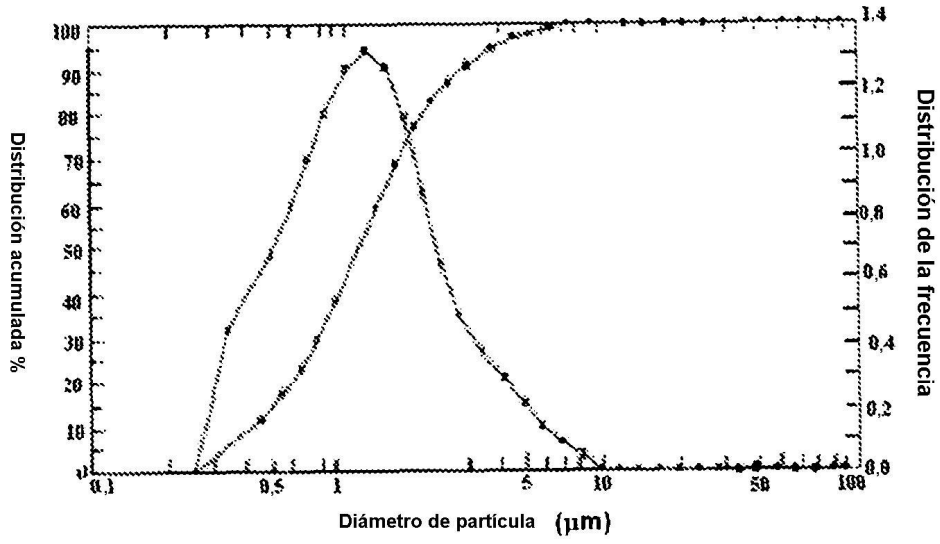


Figura 1

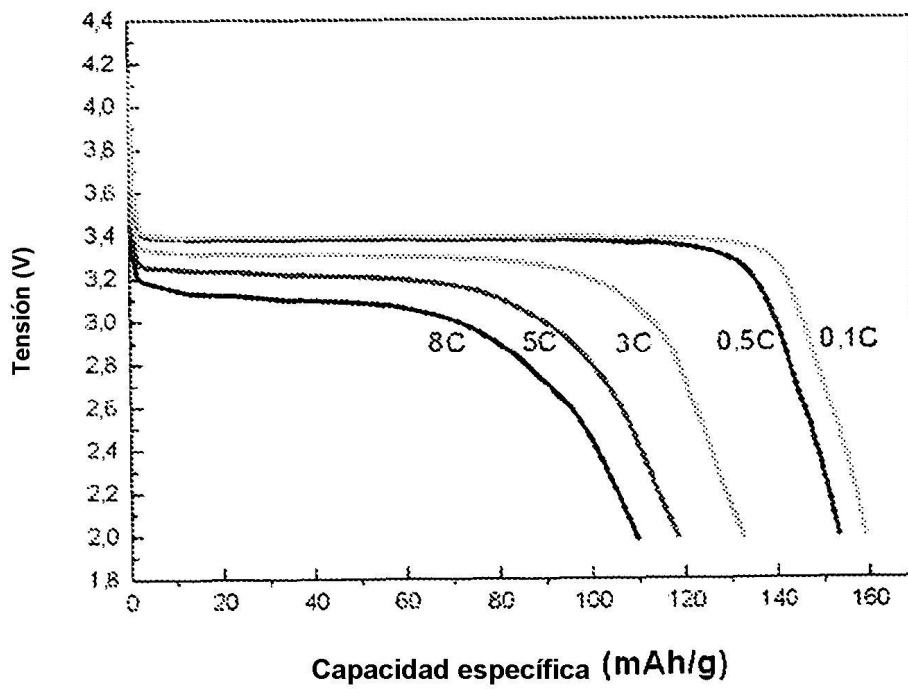


Figura 2

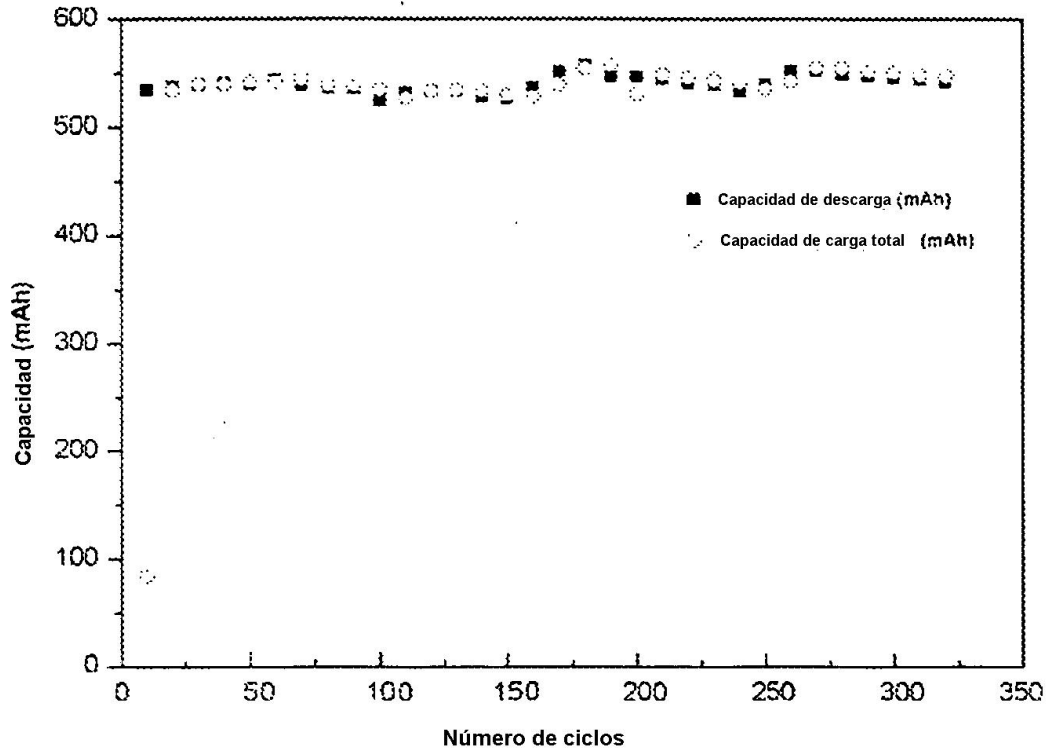


Figura 3