

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 062**

51 Int. Cl.:
C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05824666 .1**
96 Fecha de presentación: **12.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1828058**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **MATERIAL OPTIMIZADO DE ELECTRODO POSITIVO PARA ACUMULADORES DE LITIO, PROCEDIMIENTO PARA SU PRODUCCIÓN Y ACUMULADOR Y BATERÍA PARA LA PUESTA EN PRÁCTICA DE DICHO MÉTODO.**

30 Prioridad:
21.12.2004 FR 0453125

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.01.2012

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES
BÂTIMENT D "LE PONANT" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
**JOUANNEAU, Séverine;
LE CRAS, Frédéric;
BOURBON, Carole y
LIGNIER, Hélène**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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).

ES 2 372 062 T3

DESCRIPCIÓN

Material optimizado de electrodo positivo para acumuladores de litio, procedimiento para su producción y acumulador y batería para la puesta en práctica de dicho método

Ámbito técnico

La presente invención se refiere a un nuevo compuesto de estructura espinela, de tipo óxido mixto basado en Ni, Mn y Li, no estequiométrico y de parámetro de malla bien determinado. Tal compuesto presenta propiedades optimizadas en términos de estabilidad y de sus prestaciones electroquímicas. Por consiguiente se emplea con ventaja en des electrodos, baterías y acumuladores de litio.

Estado de la técnica anterior

Los acumuladores de litio se emplean cada vez más como fuentes de energía autónoma, en particular en los equipos portátiles, en los que tienden a sustituir progresivamente a los acumuladores níquel-cadmio (NiCd) y níquel - hidruro metálico (NiMH). Esta evolución se desprende del hecho de que las prestaciones de los acumuladores de litio, en términos de densidad de energía (Wh/kg, Wh/l), son muy superiores a las de las dos tecnologías recién citadas.

Los compuestos activos de electrodo utilizados en estos acumuladores se ajustan principalmente a las fórmulas LiCoO_2 , LiNiO_2 y LiMn_2O_4 para el electrodo positivo y carbono (grafito, coque...) para el electrodo negativo. Las capacidades teóricas y prácticas de estos compuestos son de 275 mAh/g y 140 mAh/g para el LiCoO_2 y el LiNiO_2 , respectivamente y de 148 mAh/g y 120 mAh/g para LiMn_2O_4 , para una tensión de funcionamiento referida al litio metálico próxima a los 4 voltios.

El compuesto existente $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, de estructura espinela, es electroquímicamente activo de manera reversible en un potencial de 4,7 - 4,8 V/Li/Li⁺. Su capacidad específica teórica es de 147 mAh/g. Esto le confiere una densidad de energía teórica del orden de 700 Wh/Kg/Li⁺/Li.

A pesar de los numerosos y variados estudios sobre materiales derivados del LiMn_2O_4 , se dispone de pocos datos acerca del compuesto $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Las informaciones disponibles se refieren principalmente a la optimización de su síntesis, así como al comportamiento y las prestaciones electroquímicas de este material, en su condición de electrodo positivo de una batería de litio.

Nótese que, con el término "prestaciones electroquímicas" de un material, se alude a dos nociones distintas:

- la capacidad de responder a densidades grandes de corriente (potencia); y

- la capacidad de poseer una larga vida útil en funcionamiento (capacidad elevada y estable en el funcionamiento).

Estas dos propiedades pueden obtenerse simultáneamente para un compuesto dado, sin embargo este carácter simultáneo no es sistemático. Según la aplicación pretendida, se deseará, pues, la una y/o la otra de estas propiedades.

En el documento JP-A—8 217452 se divulga un material de estructura espinela, de fórmula $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ en la que x tiene un valor comprendido entre 0 y 0,5, ambos incluidos. Se describe que este compuesto tiene buenas propiedades en funcionamiento (sin especificar), por el hecho de su utilización como compuesto previo de un óxido de manganeso MnO_2 que presenta una superficie específica de 150 a 500 m²/g.

En el documento FR 2 831 993 se describe el dopado de un compuesto de la fórmula general $\text{LiMn}_{2(x+y)}\text{M}_x\text{M}'_y\text{O}_4$ con un elemento M', en la que M = Ni o Co y M' = Ti, Al, Co, Mo, x e y tienen valores estrictamente positivos. Se obtiene un material que funciona bien a un potencial elevado, con una capacidad elevada y de buenas propiedades de funcionamiento.

En cambio, en otros trabajos, como en la publicación de Sun y col. (Electrochimica Acta **48**, 503, 2003), se propone un tratamiento de la superficie del material (basado por ejemplo en ZnO) para mejorar el rendimiento en el funcionamiento.

En fechas todavía más recientes, Kim y col. (Chem. Mat. **16**, 906, 2004) han demostrado que un derivado de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ no estequiométrico, de estructura espinela Fd-3m, de fórmula $\text{Li}_{1,00}\text{Ni}_{0,48}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{3,92}$ y de parámetro de malla 8,172 Å, presentaba con respecto a su homólogo puramente estequiométrico de parámetro de malla 8,166 Å, una mejor cinética de inserción y por tanto una mejor respuesta a una densidad elevada de corriente.

Se han obtenido valores de 137 mAh/g para los dos compuestos en C/7, mientras que en 3C, se ha medido un valor de 110 mAh/g para el compuesto no estequiométrico, frente a los 60 mAh/g del compuesto estequiométrico. Los autores atribuyen estas propiedades mejores a la simple diferencia de las estequiometrias, sin tener en cuenta otros factores cruciales, en particular la morfología y el tamaño de grano.

La solicitud de patente JP 2002 158007 A se refiere también al compuesto de la fórmula $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, que tiene parámetros de malla de 8,18 Å o más. Se ha demostrado ciertamente que pueden obtenerse parámetros de malla comprendidos entre 8,174 y 8,179 Å, pero solamente después de un tratamiento térmico y, por consiguiente, modificación de la composición. Por lo demás queda sin determinar el reparto $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ dentro de este compuesto.

Se han descrito igualmente procedimientos de síntesis para este grupo de compuestos (Perentzis y col., J. SOLID STATE ELECTROCHEM. 8(1), 51-54, 2003; Ito y col., JOURNAL OF POWER SOURCES 119-121, 733-37, 2003). De modo más concreto, el documento de ITO y col. se refiere a la síntesis de compuestos, por ejemplo de la fórmula $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, obtenidos a partir de compuestos previos de litio, de manganeso y de níquel calentados previamente a 600°C durante 24 horas en el aire, después calentados entre 700 y 800°C en presencia de oxígeno durante 24 horas.

La evolución actual de los acumuladores de litio pone de manifiesto la necesidad de identificar nuevos compuestos, que sirvan de material de electrodo positivo y que posean propiedades electroquímicas optimizadas, en particular en términos de capacidad de ciclo y de estabilidad en funcionamiento de esta capacidad.

Descripción de la invención

En el contexto de la invención, el solicitante ha obtenido compuestos de estructura espinela, de tipo óxidos mixtos basados en níquel, manganeso y litio, no estequiométricos, de fórmula y de morfología nuevas y bien determinadas, que poseen las propiedades deseadas.

Por ejemplo, la presente invención se refiere a un compuesto de estructura espinela, de fórmula $\text{Li}_y\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1,5-x}\text{Mn}^{\text{III}}_x\text{A}_z\text{O}_{4-d}$ en la que:

- $0,02 \leq x \leq 0,35$;
 - $d > 0$;
 - A se elige entre el grupo formado por Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Fe, Cu, Zn, Ti, Si y Mo;
 - $0,8 \leq y \leq 1,2$;
 - $0 \leq z \leq 0,1$;
- y con un parámetro de malla comprendido entre 8,174 y 8,179 Å.

En esta fórmula, x cuantifica el contenido de manganeso del grado de oxidación III, d una deficiencia de oxígeno y z la contribución en elemento dopante A.

En general, un compuesto de la invención se ajusta a la fórmula $\text{Li}_y\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1,5-x}\text{Mn}^{\text{III}}_x\text{O}_{4-d}$.

De modo ventajoso, la fórmula de dicho compuesto es $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1,3}\text{Mn}^{\text{III}}_{0,2}\text{O}_{3,9}$.

Según otra forma de ejecución, el compuesto tiene una fórmula, en la que z es mayor que 0, es decir, $0 < z \leq 0,1$, lo que equivale a afirmar la presencia de un elemento dopante A.

Se confirma (se comprueba) un compuesto de la invención posee propiedades optimizadas en términos de estabilidad de sus prestaciones electroquímicas en el contexto de su puesta en funcionamiento dentro de un acumulador de litio, a lo largo de ciclos sucesivos de funcionamiento. Por ejemplo, se han observado valores de 120 a 140 mAh/g en C/5, con una pérdida del 0,03 al 0,30% por ciclo a lo largo de un centenar de ciclos.

En efecto, el solicitante ha constatado que de manera general un compuesto estequiométrico presentaba una pérdida importante a lo largo de los ciclos, del orden del 9% por ciclo, en las condiciones del ensayo, mientras que, manteniendo iguales el resto de las condiciones (en especial la superficie específica equivalente), los compuestos no estequiométricos derivados presentaban una conservación mejorada de la capacidad. O bien, con vistas a la aplicación industrial, los índices de pérdida por ciclo a conseguir deberán situarse en general entre el 0,04 y el 0,05 %. Para los compuestos de la invención, ha sido posible identificar un marco de composiciones en el que los valores experimentales obtenidos convergen hacia estos valores. Este marco corresponde a espinelas de parámetros comprendidos entre 8,174 y 8,179 Å, con un óptimo en 8,176-8,177 Å.

De manera ventajosa, los compuestos de la invención poseen, pues, un parámetro de malla comprendido entre 8,176 y 8,177 Å.

En el documento citado previamente de Kim y col. se describía, ciertamente de manera dudoso, la ventaja de un compuesto no estequiométrico, pero para un parámetro de malla diferente y para propiedades cinéticas, en cambio

no abordaba el problema de la estabilidad a lo largo de los ciclos de funcionamiento. O, tal como se ha mencionado previamente, estas propiedades carecen a priori de correlación y son incluso contradictorias. En efecto, la estabilidad en los ciclos de funcionamiento depende en primer lugar de la estabilidad estructural y puede mejorarse seguidamente con la disminución de la superficie de contacto con el electrolito (aumentando el tamaño de partícula, reduciendo la superficie específica). Al contrario, la mejora de la cinética depende en general de la reducción de las vías de difusión, el modo clásico de conseguirla consiste en la disminución del tamaño de los granos e implica, por tanto, un aumento de la superficie específica.

Por otro lado es deseable que el compuesto de la invención tenga una morfología bien definida, a saber, que posea un tamaño de partícula mayor que $1\text{ }\mu\text{m}$, con preferencia comprendido entre 5 y $10\text{ }\mu\text{m}$, y que tenga una superficie específica comprendida entre 1 y $2\text{ m}^2/\text{g}$.

Esta morfología particular permite limitar la reactividad frente a un electrolito de potencial elevado y contribuye igualmente a limitar las pérdidas de capacidad a lo largo de los ciclos de funcionamiento, a temperatura ambiente y hasta 55°C , temperatura en la que la reactividad habitualmente se amplifica.

Para la obtención de los compuestos de la invención se requiere un control perfecto de los parámetros de la síntesis, sobre todo de la temperatura y de la duración del tratamiento así como del tipo de enfriamiento empleado. La invención se refiere, pues, a un procedimiento para la obtención de dichos compuestos. Aunque pueden adoptarse varias combinaciones, los pasos esenciales de dicho procedimiento son los siguientes:

- mezclado de los compuestos previos de la síntesis en condiciones estequiométricas, con un exceso de litio del 1 al 5% molar;
- primer tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 550 y 600°C ;
- segundo tratamiento térmico a una temperatura sensiblemente superior a 700°C , con preferencia superior a 800°C , combinado con un enfriamiento con un medio que contiene oxígeno, para obtener el parámetro de malla esperado.

Durante el primer paso, los compuestos previos necesarios para la obtención de la composición deseada se mezclan íntimamente entre sí en cantidades estequiométricas, con un exceso de litio del 1 al 5% molar. Los compuestos previos de síntesis se basan normalmente en carbonatos (carbonato de níquel, carbonato de litio y carbonato de manganeso) o incluso en dióxido de manganeso de tipo beta, la litina ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) y el óxido de níquel (NiO).

El primer tratamiento térmico a temperatura elevada (aprox. entre 550 y 600°C) durante varias horas deberá facilitar la buena incorporación del litio al óxido mixto de Ni y de Mn.

El segundo tratamiento térmico a temperatura más elevada todavía (superior a 700°C y con preferencia inferior a 800°C), durante varias horas, tiene por finalidad provocar una pérdida de oxígeno, generando la morfología deseada. De modo ventajoso, este tratamiento deberá ser tanto más largo, cuanto más baja sea la temperatura de tratamiento.

Finalmente se realiza un enfriamiento (más o menos lento), adaptado al tratamiento precedente, en un medio que contiene oxígeno, de manera que permita un retorno parcial del oxígeno. Debe persistir una cierta cantidad de manganeso en el grado de oxidación III, correspondiente al intervalo de parámetros de malla de la invención, cuando finaliza el método. El compromiso o equilibrio entre el segundo tratamiento y el tipo de enfriamiento permite obtener el producto de la invención.

En base a las propiedades electroquímicas ventajosas del compuesto reivindicado, la invención se refiere también a electrodos, acumuladores tengan como electrodo negativo ya sea litio metálico (tipo litio-metal), ya sea un material de inserción de litio (tipo litio-ion), que como material activo contienen dicho compuesto y de modo más elaborado las baterías, formadas por acumuladores en serie.

Los electrodos está formados con preferencia por una nanodispersión de material activo, con un aditivo conductor electrónico (por ejemplo carbono) y/o un ligante orgánico que confiere la conducción iónica y propiedades mecánicas (por ejemplo poliéter, poliéster, polímeros basados en el metacrilato de metilo, acrilonitrilo, fluoruro de vinilideno), depositado sobre las hojas metálicas que actúan como colectores de corriente. Se impregna (embebe) de electrolito (conductor iónico) un separador mecánico entre los dos electrodos. El electrolito está formado por lo general por una sal, cuyo catión es por lo menos en parte el ion litio (LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCH_3SO_3 ,...) y por un disolvente polar aprótico (carbonato de etileno o propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo...).

El conjunto de estos dispositivos es lo que confiere las prestaciones requeridas, descritas anteriormente.

Ejemplos de ejecución

La invención y las ventajas que emanan de ella resultarán más visibles con los siguientes ejemplos de ejecución. Sin embargo, en ningún caso se deberán tomar estos ejemplos como limitadores.

Ejemplo 1

Se realiza una mezcla íntima de los compuestos previos de síntesis, basados en carbonatos (10,535 g de carbonato de níquel, 6,468 g de carbonato de litio y 30,090 g de carbonato de manganeso) en cantidades estequiométricas con un exceso del 3% molar de Li por molienda en un molino planetario de tipo Retsch en un recipiente de 250 ml que contiene una decena de bolas de 20 mm de diámetro a 400 rev./min durante 20 horas, en presencia de hexano, en un volumen suficiente para que el polvo quede sumergido. Se realiza el secado de la mezcla a 60°C durante una noche, después se trata a 600°C (10 horas), después a 900°C (15 horas) y finalmente se enfría a temperatura ambiente con una velocidad de 1°C/min. El compuesto obtenido posee las características de la invención.

Ejemplo 2

En otra forma de ejecución, los compuestos previos de síntesis empleados están formados por el dióxido de manganeso de tipo beta, de la litina ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) y el óxido de Ni, el NiO . Se realiza un mezclado íntimo de los compuestos previos de síntesis en un molino planetario de tipo Retsch en presencia de hexano durante dos horas. Después se seca la mezcla a 60°C durante una noche y se trata a 550°C durante 60 horas, después a 700°C (15 horas) y finalmente se devuelve a temperatura ambiente con una velocidad de 20°C/min. El compuesto obtenido posee también las características de la invención.

Ejemplo 3

Se realiza una batería de litio-metal que comprende un electrodo negativo formado por un disco de litio (diámetro: 16 mm, grosor: 130 micras), depositado sobre un disco de níquel que actúa de colector de corriente, un electrodo positivo formado por un disco de 14 mm separado sobre una lámina compuesta de 50 micras de grosor, que contiene el material de la invención obtenido con arreglo al ejemplo 1 (80 % en peso), negro de humo (8 % en peso) en calidad de material conductor y poli(hexafluoruro de vinilideno) (12 % en peso) que actúa como ligante, todo ello se deposita sobre un colector de corriente de aluminio (hoja de 25 micras de grosor) y un separador impregnado con electrolito líquido LiPF_6 en solución 1M en carbonato de propileno. A 25°C, una batería de este tipo entrega una capacidad de 130 mAh/g, estables en ciclos C/5 (pérdida del 0,1% por ciclo).

Ejemplo 4

Se realiza una batería de litio-ion con un electrodo compuesto que contiene el material activo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (electrodo negativo), un electrodo compuesto que contiene el material de la invención obtenido según el ejemplo 1 (electrodo positivo), un separador impregnado con el electrolito líquido formado por LiPF_6 en solución 1M en carbonato de propileno. El electrodo compuesto $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ está formado por un 80% en peso de materia activa, negro de humo (8% en peso) que actúa como material conductor y poli(hexafluoruro de vinilideno) (12 % en peso) que actúa como ligante, todo ello se deposita sobre un colector de corriente de aluminio. Las prestaciones son similares a las obtenidas en el ejemplo 3.

Ejemplo 5

Se realiza un acumulador prototipo de Li-ion (prototipo de bobina con electrodos de doble cara) de 450 mAh, formado por material de la invención acoplado al $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en un embalaje ligero a partir de electrodos gruesos de titanio y de espinelas recubiertas con una capa de 300 μm (1,5 mAh/cm²/cara). Estos prototipos de 30 Ah/kg presentan en funcionamiento capacidades similares a las obtenidas en formato pequeño.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de estructura espinela, caracterizado porque:

5 • tiene la fórmula $\text{Li}_y\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1,5-x}\text{Mn}^{\text{III}}_x\text{A}_z\text{O}_{4-d}$ en la que:

- $0,02 \leq x \leq 0,35$;

- $d > 0$;

- A se elige entre el grupo formado por Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Fe, Cu, Zn, Ti, Si y Mo;

10 - $0,8 \leq y \leq 1,2$;

- $0 \leq z \leq 0,1$;

• tiene un parámetro de malla comprendido entre 8,174 y 8,179 Å.

15 2. Compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque tiene la fórmula $\text{Li}_y\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1,5-x}\text{Mn}^{\text{III}}_x\text{O}_{4-d}$.

3. Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado porque tiene la fórmula $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1,3}\text{Mn}^{\text{III}}_{0,2}\text{O}_{3,9}$.

4. Compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque z es mayor que 0.

20 5. Compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque posee un parámetro de malla comprendido entre 8,176 y 8,177 Å.

6. Compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque posee un tamaño de partícula superior a 1 µm.

25 7. Compuesto según la reivindicación 6, caracterizado porque posee un tamaño de partícula comprendido entre 5 y 10 µm.

30 8. Compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta una superficie específica comprendida entre 1 y 2 m²/g.

9. Procedimiento de obtención de un compuesto según una de las reivindicaciones de 1 a 8, que consta de los pasos siguientes:

35 — mezclar los compuestos previos de síntesis basados en litio, níquel y manganeso en cantidades estequiométricas, con un exceso de litio de 1 a 5% molar;

— someter esta mezcla a un primer tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 550 y 600°C;

40 - someter dicha mezcla después del primer tratamiento térmico a un segundo tratamiento térmico a una temperatura superior a 700°C, con preferencia superior a 800°C, combinado con un enfriamiento en un medio que contiene oxígeno.

45 10. Electrodo que como material electroquímicamente activo contiene un compuesto según una de las reivindicaciones de 1 a 8.

11. Electrodo según la reivindicación 10, caracterizado porque el compuesto se presenta en forma de nanodispersión mezclada con un aditivo conductor y/o con un ligante orgánico.

50 12. Acumulador que contiene por lo menos un primer electrodo según la reivindicación 10 ú 11, y además un segundo electrodo realizado en un material apto para recibir iones de litio, dichos electrodos están separados por un separador impregnado o embebido de electrolito.

13. Batería que contiene por lo menos un acumulador según la reivindicación 12.

55