



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 373 484**

51 Int. Cl.:  
**H01M 4/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02785529 .5**

96 Fecha de presentación : **08.10.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1438761**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

54 Título: **Óxido de litio y de vanadio, un procedimiento para su preparación y su uso como material activo de electrodo.**

30 Prioridad: **25.10.2001 FR 01 13821**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.02.2012**

73 Titular/es: **Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)  
3, rue Michel Ange  
75016 Paris, FR  
Electricité de France**

72 Inventor/es: **Jouanneau, Séverine;  
Guyomard, Dominique;  
Le Gal La Salle, Annie;  
Verbaere, Alain;  
Lascaud, Stéphane;  
Bourgeon, Nelly y  
Deschamps, Marc**

74 Agente: **Espiell Volart, Eduardo María**

ES 2 373 484 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

Óxido de litio y de vanadio, un procedimiento para su preparación y su uso como material activo de electrodo.

5 La presente invención se refiere a un óxido de litio y de vanadio, a un procedimiento para su preparación así como su uso como material catódico activo en una batería de litio.

10 Las principales propiedades deseadas para un material destinado a ser utilizado como material catódico activo en una batería de litio son una elevada energía específica (que es el producto de la capacidad por el potencial medio) y una larga duración tras sucesivos ciclos. El material  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ , que ha sido ampliamente estudiado, permite obtener una elevada capacidad, de más de 150 Ah/kg, durante las primeras descargas, pero esta capacidad disminuye muy rápidamente con el número de ciclos de carga/descarga. En la técnica anterior se han descrito diversos procedimientos para la preparación de  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  por reacción de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Así, Hammou, y cols. [Electrochim. Acta, 13 (1988) 1719] han descrito un procedimiento para la preparación de óxido de litio y de vanadio en el cual los reactivos reaccionan al aire a 590°C durante 6 h, así como la utilización del óxido obtenido en una batería de polímero de litio. Sin embargo, esta temperatura se encuentra muy próxima a la del punto de fusión, lo que se traduce en una sinterización del polvo, de modo que el polvo tiene que ser molido antes de su utilización en la preparación de un electrodo compuesto. El estudio del comportamiento tras sucesivos ciclos muestra una pérdida de capacidad del orden del 15% entre el 1<sup>er</sup> y el 15<sup>o</sup> ciclo. La patente US 6.136.476 describe un procedimiento en el que los reactivos se calientan a una temperatura inferior al punto de fusión, preferentemente entre 350°C y 550°C, después de haber mezclado los reactivos en un desintegrador de chorro de aire con el fin de reducir el tamaño de las partículas y de homogeneizar la distribución de tamaños de los granos. También se mencionan otras técnicas para la mezcla previa de los reactivos, en particular la utilización de mezcladores de tambor rotativo, de molinos vibratorios o de molinos de bolas. Chaloner-Gill, y cols. [J. Electrochem. Soc., 147, (10) 3575-3578 (2000)] describen un procedimiento que comprende una sucesión de etapas, a saber: la molienda de la mezcla de reactivos, el calentamiento al aire hasta 585°C durante 16 h, el enfriamiento y nueva molienda, un segundo calentamiento al aire hasta 585°C durante 16 h, y la reacción con  $\text{Li}_2\text{S}$ . El material obtenido se utiliza como material catódico activo en una batería de litio y se hace constar que la capacidad disminuye de manera significativa con el número de ciclos de carga-descarga. La patente US n.º 5.520.903 describe un procedimiento que consiste en la molienda de los reactivos con el fin de mezclarlos y de reducir el tamaño de los granos, en la compresión con el fin de formar un polvo compacto, y en el posterior calentamiento de la mezcla comprimida a una temperatura de entre 580 y 585°C. En este caso, el producto obtenido es un aglomerado de granos monocristalinos fusionados entre sí que tiene que ser molido antes de su utilización como material de electrodo. La molienda genera cierta cantidad de granos libres, pero también provoca la pérdida de la morfología monocristalina de las barras, además de la obtención de granos policristalinos triturados. Se indica asimismo que, en un modo de realización particular, sin compresión, el producto obtenido después del calentamiento contiene una cantidad no despreciable de impurezas del tipo de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

40 El objetivo de la presente invención es dar a conocer un óxido de litio y de vanadio que presenta unas propiedades mejoradas cuando se utiliza como material catódico activo de una batería de litio, así como un procedimiento simplificado para su preparación.

El compuesto según la presente invención responde a la fórmula  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ , en la cual  $0,1 \leq x \leq 0,25$ , presenta una estructura cristalina monoclinica y se caracteriza porque está compuesto por granos no aglomerados en forma de barras monocristalinas:

- 45 - que tienen una longitud  $L$  comprendida entre 1 y 100  $\mu\text{m}$ , una anchura  $\ell$  tal que  $4 < L/\ell < 100$ , y un grosor  $e$  tal que  $4 < L/e < 100$ , siendo  $e < \ell$ ;
- cuyo eje de alargamiento es el eje  $b$  de la celda unitaria monoclinica.

50 Preferentemente, las dimensiones respectivas son tales que  $10 < L/\ell < 50$  y  $10 < L/e < 50$ .

En los granos que forman el compuesto de la invención, la anchura  $\ell$  corresponde a la cara cristalina (100), que es la cara más desarrollada.

55 La morfología de los compuestos de la invención puede ser determinada por microscopía de barrido, por ejemplo, con ayuda de un microscopio electrónico de barrido de alta resolución de tipo JEOL JSM 6400F, que ofrece unos aumentos entre  $\times 1000$  y  $\times 30.000$ .

60 El procedimiento para la preparación del compuesto de la invención consiste en hacer reaccionar al menos un precursor de Li con al menos un precursor de vanadio, y que se caracteriza porque:

- 65 - se introducen en un mezclador el(los) precursor(es) de Li y el(los) precursor(es) de V en forma de polvo en las proporciones estequiométricas  $\text{Li}/\text{V} = (1+x)/3$ ;
- la mezcla se lleva a cabo en condiciones tales que, después de la mezcla, la densidad de la mezcla obtenida es inferior a 1,5 y las dimensiones de los granos de polvo es tal que su longitud es mayor que 1  $\mu\text{m}$ , su anchura es mayor que 0,1  $\mu\text{m}$  y su grosor es mayor que 0,1  $\mu\text{m}$ ;

## ES 2 373 484 T3

- la mezcla obtenida se lleva a una temperatura comprendida entre 565°C y 585°C, preferentemente entre 575°C y 585°C, y esta temperatura se mantiene durante un período de tiempo comprendido entre 30 min y 10 h;
- el producto obtenido se desaglomera con el fin de separar los granos de polvo sin molerlos.

5

El precursor de litio se puede elegir entre las sales de litio y los óxidos de litio. Se pueden mencionar, a título de ejemplo,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ . También se pueden citar las sales orgánicas tales como el acetilacetato de litio, el acetato de litio, el estearato de litio, el formiato de litio, el oxalato de litio, el citrato de litio, el lactato de litio, el tartrato de litio o el piruvato de litio. El precursor de vanadio se puede elegir entre las sales de vanadio y los óxidos de vanadio. Se pueden mencionar, a título de ejemplo,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$  y  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Por supuesto, las sales se pueden utilizar solas o bajo forma de mezclas de al menos dos de ellas. En un modo de realización particular, el precursor de litio puede ser un compuesto mixto de Li y de V, por ejemplo  $\text{LiVO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  y  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ; en este caso, el precursor de litio aporta una parte de la cantidad requerida de vanadio y basta con introducir la cantidad de precursor de vanadio necesaria para alcanzar la estequiometría indicada anteriormente.

15

El procedimiento según la invención permite obtener el compuesto  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  en una forma pura. El análisis por difracción de rayos X confirma la ausencia de trazas de impurezas, en particular de Vu05.

20

La etapa de mezcla de los reactivos tiene como objetivo obtener una mezcla homogénea de los reactivos, lo que evita al mismo tiempo la necesidad de reducción del tamaño de los granos de los reactivos. En efecto, por debajo de un cierto tamaño de grano y por encima de una cierta densidad de la mezcla de los reactivos, la reacción para la formación de  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  a una temperatura cercana a 580°C provoca el crecimiento cristalino en forma de barras fusionadas entre sí. La mezcla suave, como la puesta en práctica en el procedimiento de la invención, puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un equipo Pulvérisette 7, comercializado por la sociedad Fritsch, cuando la cantidad de mezcla que se ha de tratar es del orden de unos pocos gramos, o en un mezclador de lecho fluidizado, de tambor horizontal o de hélice (p. ej., un mezclador VMI/RAYNERI de tipo R51), cuando la cantidad que se ha de tratar es del orden de unos pocos kilos.

25

30

Un compuesto  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  según la presente invención se puede utilizar ventajosamente como material activo para el electrodo positivo de una batería recargable, lo que constituye otro objeto de la presente invención.

35

En un modo de realización particular, un electrodo positivo según la presente invención contiene un óxido de litio y de vanadio según la presente invención como material activo, un material que confiere unas propiedades de conducción electrónica y un material compuesto que confiere unas propiedades de conducción iónica y unas propiedades mecánicas. El contenido de material activo se encuentra comprendido preferentemente entre el 40 y el 90% en peso, y más particularmente, entre el 50 y el 65% en peso. El contenido de material que confiere una conducción electrónica se encuentra comprendido preferentemente entre el 5 y el 20% en peso, y más particularmente, entre el 10 y el 15% en peso. El contenido de material compuesto que confiere la conducción iónica y las propiedades mecánicas se encuentra comprendido preferentemente entre el 5 y el 40% en peso, y más particularmente, entre el 25 y el 35% en peso.

40

45

El material que confiere propiedades de conducción iónica y unas propiedades mecánicas en el electrodo positivo está constituido por un aglutinante y por una sal de litio. La sal de litio se elige ventajosamente entre  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiR}_F\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ , las bisperfluoroalquilsulfonimidias de litio, las bis- o las trisperfluorosulfonilmetidas de litio, entre las cuales la bistrifluorometilsulfonimida de litio es particularmente preferida. El aglutinante es un aglutinante orgánico que es electroquímicamente estable hasta un potencial de 4 V frente al Li. El aglutinante puede estar constituido por un polímero no solvatante y al menos un compuesto aprótico polar. El polímero no solvatante se puede elegir a partir de los homopolímeros y los copolímeros de fluoruro de vinilideno, los copolímeros de etileno, de propileno y de un dieno, los homopolímeros y los copolímeros de tetrafluoroetileno, los homopolímeros y los copolímeros de N-vinilpirrolidona, los homopolímeros y copolímeros de acrilonitrilo, y los homopolímeros y copolímeros de metacrilonitrilo. El poli(fluoruro de vinilideno) es particularmente preferido. El compuesto aprótico polar se puede elegir entre los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfamidas y los nitrilos. El polímero no solvatante pueden llevar grupos funcionales iónicos. A título de ejemplo de un polímero de este tipo, se pueden citar las sales de poliperfluoroéter sulfonato, algunas de las cuales se venden bajo la denominación comercial Nafion<sup>®</sup>, y las sales de sulfonato de poliestireno. El aglutinante del material compuesto que confiere las propiedades de conducción iónica y las propiedades mecánicas en el electrodo positivo, además, puede ser un polímero solvatante, es decir, un polímero que comprende unidades de solvatación que contienen al menos un heteroátomo seleccionado entre el azufre, el oxígeno, el nitrógeno y el flúor. Como ejemplos de polímeros solvataantes, se pueden citar los poliéteres de estructura lineal, de peine o de bloques, que pueden formar o no una red, con base de poli(óxido de etileno); los copolímeros que contienen la unidad de óxido de etileno u óxido de propileno o glicidiléter de alilo; los polifosfacenos; las redes reticuladas con base de polietilenglicol reticulado por los isocianatos; los copolímeros de oxietileno y de epíclorhidrina, tales como los descritos en la patente FR-9712952; y las redes obtenidas por policondensación y que llevan unos grupos que hacen posible la incorporación de grupos reticulables. Los copolímeros de oxietileno y de epíclorhidrina son especialmente preferidos como aglutinante del material compuesto del electrodo positivo que le confiere la conducción iónica y las propiedades mecánicas.

65

El compuesto que confiere las propiedades de conducción electrónica es preferentemente un negro de humo que no catalice la oxidación del electrolito a un potencial elevado. Existen numerosos negros de humo disponibles en el

## ES 2 373 484 T3

mercado que cumplen esta condición. Se puede citar, en particular, el compuesto Ensagri Super S<sup>®</sup> comercializado por la sociedad Chemetals.

En un modo de realización particularmente preferida, un electrodo según la invención está constituido por un óxido de litio y de vanadio según la invención, por un negro de humo y por un material compuesto constituido por un poli(óxido de etileno) o un copolímero de óxido de etileno y de epíclorhidrina y por bistrifluorometanosulfonimida de litio, encontrándose la proporción de material compuesto entre el 5 y el 40% en peso, preferentemente entre el 25 y el 35% en peso.

Un electrodo positivo compuesto según la invención se puede preparar mezclando el material activo y el negro de humo en una solución del aglutinante en un disolvente apropiado, extendiendo la mezcla obtenida sobre un disco metálico que actúe como colector (p. ej., un disco de aluminio) y, seguidamente, evaporando el disolvente con calor en una atmósfera de nitrógeno. El disolvente se elige en función del aglutinante utilizado. A título de ejemplo, la ciclopentanona y la N-metilpirrolidona son disolventes apropiados para el aglutinante poli(fluoruro de vinilideno).

Un electrodo así constituido puede ser utilizado en una batería de litio recargable que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito que comprende una sal de litio en solución en un disolvente, cuyo funcionamiento es facilitado por la circulación reversible de iones de litio en un electrolito, que contiene una sal de litio entre los electrodos. Uno de los objetos de la presente invención es una batería de este tipo, que se caracteriza porque comprende un electrodo positivo según lo descrito anteriormente. Entre las baterías de litio recargables se distinguen las baterías cuyo ánodo está constituido por litio metálico o una aleación de litio, denominadas en lo sucesivo “baterías de litio metálico”, y las baterías llamadas de “meecedora” (“*rocking chair*”), cuyo ánodo comprende un aglutinante y un material capaz de insertar de manera reversible los iones de litio a un bajo potencial redox, denominadas en lo sucesivo “baterías de iones de litio”.

Durante el montaje de una batería según la presente invención, se utiliza un óxido  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  ( $0,1 \leq x \leq 0,25$ ) para constituir el electrodo positivo, encontrándose la batería así formada en el estado cargado.

En una batería según la presente invención, el electrolito comprende al menos una sal fácilmente disociable en solución en un disolvente. Entre las sales utilizadas comúnmente en las baterías de litio metálico o en las baterías de iones de litio, se pueden citar las sales de litio, por ejemplo  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiR}_F\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{R}_F\text{SO}_2)_3$  y  $\text{LiCF}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2$ , donde  $\text{R}_F$  representa un grupo perfluoroalquilo que presenta de 1 a 8 átomos de carbono o un átomo de flúor. La bistrifluorometanosulfonimida de litio es particularmente preferido.

El disolvente del electrolito puede estar constituido por uno o más compuestos polares apróticos elegidos entre los carbonates lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfamidas y los nitrilos. El disolvente está constituido preferentemente de al menos dos carbonates elegido entre el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo y el carbonato de metilo y de etilo.

En otro modo de realización, el electrolito comprende un polímero solvatante y una sal de litio tal como se definió anteriormente. Como ejemplos de polímeros solvatantes, se pueden citar los poliéteres de estructura lineal, de peine o de bloques, que pueden formar o no una red, con base de poli(óxido de etileno); los copolímeros que contienen la unidad de óxido de etileno u óxido de propileno o glicidiléter de alilo; los polifosfacenos; las redes reticuladas con base de polietilenglicol reticulado por isocianatos; los copolímeros de oxietileno y de epíclorhidrina, tales como los descritos en la patente FR-9712952; y las redes obtenidas por policondensación y que llevan grupos que permiten la incorporación de grupos reticulables. También se pueden mencionar los copolímeros en bloque en los cuales algunos bloques llevan unos grupos funcionales que poseen propiedades redox. Por supuesto, esta lista no es limitativa y se puede utilizar cualquier polímero que exhiba propiedades solvatantes. Además, el electrolito puede contener una mezcla de un líquido compuesto aprótico polar elegido entre los compuestos polares apróticos antes mencionados y un polímero solvatante. Puede comprender entre el 2 y el 98% en volumen de disolvente líquido, dependiendo de si se desea un electrolito plastificado con un bajo contenido de compuestos polares apróticos o un electrolito gelificado con un elevado contenido de compuestos polares apróticos. Cuando el disolvente polimérico del electrolito lleva unos grupos funcionales iónicos, la sal de litio es opcional.

Asimismo, el disolvente del electrolito puede contener un polímero polar no solvatante que comprende unas unidades que contienen al menos un heteroátomo seleccionado entre el azufre, el oxígeno, el nitrógeno y el flúor. Un polímero no solvatante de este tipo se puede elegir entre los homopolímeros y los copolímeros de acrilonitrilo, los homopolímeros y los copolímeros de fluorovinilideno, y los homopolímeros y los copolímeros de N-vinilpirrolidona. Además, el polímero no solvatante puede ser un polímero que lleve unos sustituyentes iónicos y, en particular, una sal de poliperfluoroétersulfonato (tal como, p. ej., un Nafion<sup>®</sup> antes mencionado) o una sal de sulfonato de poliestireno. Cuando el electrolito contiene un polímero no solvatante, es necesario que, además, contenga al menos un compuesto aprótico polar, tal como se definió anteriormente, o por lo menos un polímero solvatante, tal como se definió anteriormente. La presencia de una sal fácilmente disociable resulta necesaria cuando el polímero presente en el electrolito no comporte sustituyentes iónicos.

En otro modo de realización, el electrolito de la batería de la presente invención puede ser un sólido conductor inorgánico seleccionado entre los compuestos generalmente denominados como Lisicon, es decir, soluciones sólidas

## ES 2 373 484 T3

de  $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$  (X = Si o Ge o Ti; Y = P o As o V),  $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{AO}_4$  (X = Si o Ge o Ti; A = Mo o S),  $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-LiZO}_2$  (X = Si o Ge o Ti; Z = Al o Ga o Cr),  $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{BXO}_4$  (X = Si o Ge o Ti; B = Ca o Zn),  $\text{LiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiF-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  o  $\text{LiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PON}$ .

5 Por supuesto, el electrolito de una batería de la presente invención puede contener, además, los aditivos usados convencionalmente en este tipo de material y, en particular, un plastificante, una carga, otras sales, etc.

En un modo de realización particularmente preferida, el electrolito está constituido por una solución sólida de bis-trifluorometanosulfonimida de litio (LiTFSI) en el polioxi-etileno o en un copolímero de oxietileno y de epiclohidrina, y contiene opcionalmente una carga inorgánica tal como, por ejemplo, la magnesia (MgO). La proporción en peso de polímero se encuentra comprendida entre el 70 y el 90% (preferentemente entre el 80 y el 85%). La proporción en peso de LiTFSI se encuentra comprendida entre el 10 y el 30% (preferentemente entre el 15 y el 20%), mientras que la proporción en peso de la carga inorgánica es inferior al 30% (preferentemente inferior al 15%).

15 El electrodo negativo de una batería según la invención está constituido por litio metálico o por una aleación de litio que se puede elegir entre las aleaciones  $\beta\text{-LiAl}$ ,  $\gamma\text{-LiAl}$ ,  $\text{Li-Pb}$  (p. ej.,  $\text{Li}_7\text{Pb}_2$ ),  $\text{Li-Cd-Pb}$ ,  $\text{Li-Sn}$ ,  $\text{Li-Sn-Cd}$ ,  $\text{Li-Sn}$  en diversas matrices, en particular en matrices oxigenadas o matrices metálicas (p. ej., Cu, Ni, Fe y Fe-C),  $\text{Li-Al-Mn}$ . Además, el electrodo negativo puede ser un electrodo compuesto del tipo  $\text{Li/Li}_3\text{N}$  o  $\text{Li}_x\text{Pb-poliparafenileno}$ .

20 Cuando la batería según la invención es una batería de iones de litio, comprende un electrodo negativo compuesto constituido por un aglutinante y un material capaz de insertar de manera reversible los iones de litio a un bajo potencial redox, y a dicho material compuesto se le añade litio en una etapa preliminar. Dicho material se puede elegir entre materiales carbonosos naturales o sintéticos. Estos materiales carbonosos pueden ser, por ejemplo, un coque de petróleo, un grafito, un bigote de grafito, una fibra de carbono, micropérlas de mesocarbono (denominados habitualmente *meso carbón micro bead*), un coque de brea (denominado habitualmente *pitch coke*) o un coque de aguja (denominado habitualmente *needle coke*). Por su parte, el material capaz de insertar de manera reversible los iones de litio a un bajo potencial redox se puede elegir entre los óxidos tales como, por ejemplo,  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  o entre los sulfuros tales como, por ejemplo,  $\text{Li}_6\text{Mo}_6\text{S}_6$  y  $\text{LiTiS}_2$  o entre los oxisulfuros. También se pueden utilizar compuestos que permiten almacenar el litio de forma reversible a un bajo potencial, tales como los vanadatos amorfos  $\text{Li}_x\text{NiVO}_4$  los nitruros (por ejemplo,  $\text{Li}_{2,6-x}\text{CO}_{0,4}\text{N}$ ,  $\text{Li}_{2+x}\text{FeN}_2$ ,  $\text{Li}_{7+x}\text{MnN}_4$ ), los fosfuros (por ejemplo,  $\text{Li}_{9-x}\text{VP}_4$ ) los arseniuros (por ejemplo,  $\text{Li}_{9-x}\text{VAS}_4$ ) y los óxidos de descomposición reversible (p. ej.,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). El aglutinante es un aglutinante orgánico que es electroquímicamente estable en el rango de funcionamiento del electrodo negativo. A título de ejemplos, se pueden citar los homopolímeros de fluoruro de polivinilideno o un copolímero de etileno/propileno/dieno. Un poli(fluoruro de vinilideno) es particularmente preferente. Un electrodo negativo compuesto se puede elaborar introduciendo el compuesto carbonado en una solución del aglutinante en un disolvente polar aprótico, extendiendo la mezcla obtenida sobre un disco de cobre que actúe como colector y, seguidamente, evaporando el disolvente con calor en una atmósfera de nitrógeno.

Una batería según la invención que comprende un electrolito sólido se puede presentar bajo la forma de una sucesión de capas compuestas por, respectivamente, el material del electrodo positivo según la invención y su colector de corriente, el electrolito sólido y el electrodo negativo y, opcionalmente, su colector de corriente.

De igual modo, una batería según la invención que comprende un electrolito líquido se puede presentar en forma de una sucesión de capas constituidas por, respectivamente, el material del electrodo positivo según la invención y su colector de corriente, un separador impregnado por el electrolito líquido, y el material que constituye el electrodo negativo y, opcionalmente, su colector de corriente.

La utilización como material activo de un óxido de litio y de vanadio según la invención mejora de manera considerable la capacidad y el rendimiento tras sucesivos ciclos de la batería, en comparación con los óxidos de litio y de vanadio de la técnica anterior.

La presente invención se ilustra con más detalle en los ejemplos siguientes, a los que, sin embargo, no está limitada.

### 55 Ejemplo 1

#### *Preparación de un compuesto $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ según la invención*

Se introdujeron en un equipo Pulvérisette 472 mg de polvo de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$  y 70 mg de polvo de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y se llevó a cabo la mezcla a una velocidad de 200 revoluciones/min durante 5 min. Los polvos mezclados se introdujeron posteriormente en un reactor y se calentaron hasta  $580^\circ\text{C}$  durante 10 h. El producto resultante se introdujo en el Pulvérisette y se sometió a una mezcla a 200 revoluciones/min durante 5 minutos con el fin de descompactar las partículas de polvo.

65 Se preparó una segunda muestra de óxido en las mismas condiciones, pero calentando la mezcla de polvo hasta  $570^\circ\text{C}$  en lugar de  $580^\circ\text{C}$ .

## ES 2 373 484 T3

### *Preparación de compuestos $Li_{1,1}V_3O_8$ a título comparativo*

A título de comparación, se prepararon los compuestos  $Li_{1,1}V_3O_8$  en las condiciones indicadas anteriormente, sucesivamente, a las siguientes temperaturas: 500°C, 520°C, 560°C, 590°C y 600°C.

### *Análisis de los productos obtenidos*

La composición del producto obtenido en cada caso se determinó por difracción de rayos X. Los diagramas son conformes a la ficha PDF n.º 80-0071, que corresponde a  $Li_{1,1}V_3O_8$ , y no se detectaron impurezas. El diagrama de difracción de rayos X (radiación  $CuK\alpha$  :  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) del producto, según la invención, está representado en la figura 1.

La morfología del compuesto según la invención y de los compuestos preparados a título de comparación se observó con un microscopio electrónico de barrido de tipo JEOL JSM 6400F. En la figura 2 se representa la microfotografía obtenida para el compuesto preparado a 580°C con un aumento de x3000. La figura muestra la morfología en barras microcristalinas con una longitud  $L$  comprendida entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ , una anchura  $\ell$  comprendida entre 0,5 y 2  $\mu\text{m}$ , y un grosor  $e$  comprendido entre 0,5 y 2  $\mu\text{m}$ . Un análisis realizado por granulometría láser en el aparato LS130 de la sociedad Coultronics indica una distribución del tamaño medio de las partículas entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ , con un valor medio del orden de 3,5  $\mu\text{m}$ . Idénticos resultados se observan para el compuesto según la invención preparado a 570°C.

La morfología de los óxidos preparados a título comparativo es la siguiente:

Óxido preparado a 500°C: los granos son inhomogéneos en forma y en tamaño, constituido por pequeñas barras policristalinas con un tamaño del orden de un micrón por su mayor longitud.

Óxido preparado a 520°C: los granos son inhomogéneos en forma y en tamaño, constituido por pequeñas barras policristalinas del orden de un micrón en su mayor longitud.

Óxido preparado a 560°C: los granos son inhomogéneos en forma y en tamaño, constituidos por barras policristalinas entre 1 y 5  $\mu\text{m}$  de longitud.

Óxido preparado a 590°C: muy similar a la del óxido preparado a 580°C, pero con sinterización del polvo.

Óxido preparado a 600°C (punto de fusión del óxido): obtención de un bloque fundido constituido por cristales mezclados con una longitud mayor o igual a 20  $\mu\text{m}$ .

### Ejemplo 2

#### *Preparación de un compuesto $Li_{1,1}V_3O_8$ según la invención*

Se introdujeron en un mezclador VMI/RAYNERI de tipo R51 4,72 kg de polvo de  $V_2O_5-\alpha$  y 70 mg de polvo de  $Li_2CO_3$  y se llevó a cabo la mezcla a una velocidad de 80 revoluciones/min durante 15 min. Los polvos mezclados se introdujeron posteriormente en un reactor y se calentaron hasta 580°C durante 10 h. El producto resultante se introdujo en el mezclador y se sometió a una mezcla a 80 revoluciones/min durante 15 minutos con el fin de descompactar las partículas de polvo.

#### *Análisis del producto obtenido*

El diagrama de difracción de rayos X del producto obtenido es conforme con la ficha PDF n.º 80-0071, que corresponde a  $Li_{1,1}V_3O_8$ , y no se detectó ninguna impureza.

La morfología del compuesto preparado se observó con un microscopio electrónico de barrido de tipo JEOL JSM 6400F. El óxido obtenido presenta una morfología en barras microcristalinas con una longitud  $L$  comprendida entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ , una anchura  $\ell$  comprendida entre 0,5 y 2  $\mu\text{m}$ , y un grosor  $e$  comprendido entre 0,5 y 2  $\mu\text{m}$ .

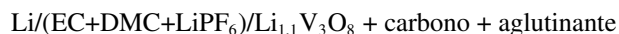
Se realizó un análisis por granulometría láser en el aparato LS130 de Coultronics. El análisis indica una distribución del tamaño medio de las partículas entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ , con un valor máximo del orden de 3,5  $\mu\text{m}$ .

## ES 2 373 484 T3

### Ejemplo 3

#### *Utilización del compuesto $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ en una batería de electrolito líquido*

5 Los compuestos de  $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$  obtenidos a 580°C y 571°C, respectivamente, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se utilizaron como material catódico activo en una batería de laboratorio que funciona a temperatura ambiente y que presenta la estructura siguiente:



10

El ánodo es una placa de litio. El disolvente del electrolito está constituido por una mezcla de carbonato de etileno y de carbonato de dimetilo en la proporción 2/1.

15

En una primera serie de pruebas, se midió la capacidad en tres condiciones de descarga de dos baterías que contenían el compuesto  $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$  de la invención preparado según el ejemplo 1 por calentamiento hasta 580°C y hasta 570°C, respectivamente, y para unas baterías que contenían los compuestos preparados a título de comparación según lo descrito en el ejemplo 1. Para cada uno de los óxidos, se montó una batería que incluía dicho óxido como material catódico activo. Para cada una de las baterías, la capacidad C (expresada en Ah/kg) se determinó en diferentes condiciones de ciclos de carga y descarga. Los resultados se representan en la figura. 3. Los puntos representados por O corresponden a la primera descarga en unas condiciones de descarga de C/20, los puntos representados por □ corresponden a la segunda descarga en unas condiciones de descarga de C/20 y los puntos representados por ◇ corresponden a la décima descarga en unas condiciones de descarga de C/5. Resulta claramente evidente que la capacidad disminuye en gran medida tan pronto como la temperatura de preparación del óxido de litio y de vanadio se aparta del intervalo de temperatura requerido para el procedimiento de la presente invención.

25

En una segunda serie de pruebas comparativas, se montaron dos baterías similares a la de la invención utilizando como material catódico activo, en una de ellas, un óxido de litio y de vanadio obtenido por calentamiento de una mezcla de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$  y de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  hasta 580°C, seguido por un molido, y, en la otra, un óxido de litio y de vanadio obtenidos mediante molido y compactación de los reactivos, calentamiento hasta 580°C y, posteriormente, una nueva molienda. En la figura 4 se representa la variación de la capacidad C (en Ah/kg) en función del número de ciclos N. En esta figura, la curva (a) corresponde a una batería según la invención, la curva (b) corresponde a la batería que comprende el óxido sometido a un molido y la curva (c) corresponde a la batería que comprende el óxido obtenido por molido de los reactivos, compactación, calentamiento y nuevo molido. Los tres primeros ciclos se llevaron a cabo en condiciones de descarga de C/20, mientras que los siguientes ciclos se realizaron en condiciones C/5. Es claramente evidente que la ausencia de molienda y de compactación antes del calentamiento y la ausencia del molido después del calentamiento resultan esenciales para conservar una capacidad más elevada tras los sucesivos ciclos.

30

### Ejemplo 4

40

#### *Utilización del compuesto $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ en una batería de electrolito polimérico*

Se preparó una batería de litio recargable con electrolito polimérico.

45

El electrolito es una película con un grosor de 30  $\mu\text{m}$ , constituida por LiTFSI (20% en peso), en solución en un polímero de óxido de etileno (70% en peso) y de un óxido de magnesio (10% en peso). La película electrolítica se obtiene por extrusión. El ánodo es una hoja de litio con un grosor de 50  $\mu\text{m}$ . El cátodo es un cátodo compuesto en forma de una película con un grosor de 30  $\mu\text{m}$  y obtenida por extrusión, y comprende aproximadamente el 54% del óxido de vanadio  $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$  obtenido a 580°C según la procedimiento del ejemplo 1, aproximadamente el 14% de negro de acetileno, aproximadamente el 24% de un polímero de óxido de etileno y aproximadamente el 8% de LiTFSI, con todas las proporciones expresadas en peso. El cátodo, que tiene una superficie de unos 4500  $\text{cm}^2$ , se laminó sobre un colector a base de aluminio de 15  $\mu\text{m}$ . La batería se montó por enrollamiento y prensado de las diferentes películas en condiciones de calor a 60°C.

55

La batería formada de esta manera se sometió a sucesivos ciclos a una temperatura de 90°C. La corriente de carga es C/4 y la corriente de descarga es C/1,5. En la figura 5 se representa la evolución de la capacidad C (en Ah/kg) en función del número de ciclos N. Es evidente que el óxido de vanadio  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  ofrece, para una profundidad de descarga del 100%, una capacidad constante de 180  $\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$  de material activo, es decir, una energía de 450 Wh/kg de  $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$  (potencial medio ~ 2,5 V). Se obtiene un final de vida previsto (definido como el número de ciclos tras el cual una descarga puntual completa no permite recuperar más que el 80% de la capacidad inicial) de más de 1.350 ciclos.

60

### Documentos indicados en la descripción

65

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPA no asume ninguna responsabilidad por posibles errores y omisiones.

**Documentos de patente indicados en la descripción**

- US 6136476 [0002]
- FR 9712952 [0014] [0022]

- 5
- US 5520903 [0002]

**Literatura de patentes no citadas en la descripción**

- **Hammou** *et al.* *Electrochim. Acta*, 1988, vol. 13, 1719 [0002]

- 10
- **Charloner-Gill** *et al.* *J. Electrochem. Soc.* 2000, vol. 147(10), 3575-3578 [0002]

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



# ES 2 373 484 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Óxido de litio y de vanadio, que responde a la fórmula  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ , en la cual  $0,1 \leq x \leq 0,25$ , que presenta una estructura cristalina monoclinica y que se **caracteriza** porque está constituido por granos no aglomerados en forma de barras monocristalinas:
- que tienen una longitud  $L$  comprendida entre 1 y  $100 \mu\text{m}$ , una anchura  $\ell$  tal que  $4 < L/\ell < 100$ , y un grosor  $e$  tal que  $4 < L/e < 100$ , siendo  $e < \ell$ ;
  - cuyo eje de alargamiento es el eje  $b$  de la celda unitaria monoclinica.
- 15 2. Óxido según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las dimensiones respectivas de los granos son tales que  $10 < L/\ell < 50$  y  $10 < L/e < 50$ .
3. Procedimiento para la preparación de un óxido de litio y de vanadio según la reivindicación 1, que consiste en hacer reaccionar al menos un precursor de Li con al menos un precursor de vanadio, **caracterizado** porque:
- se introducen en un mezclador el(los) precursor(es) de Li y el(los) precursor(es) de V en forma de polvo en las proporciones estequiométricas  $\text{Li}/\text{V} = (1+x)/3$ ;
  - la mezcla se lleva a cabo en condiciones tales que, después de la mezcla, la densidad de la mezcla obtenida es inferior a 1,5 y las dimensiones de los granos de polvo es tal que su longitud es mayor que  $1 \mu\text{m}$ , su anchura es mayor que  $0,1 \mu\text{m}$  y su grosor es mayor que  $0,1 \mu\text{m}$ ;
  - la mezcla obtenida se lleva a una temperatura comprendida entre  $565^\circ\text{C}$  y  $585^\circ\text{C}$ , y esta temperatura se mantiene durante un período de tiempo comprendido entre 30 min y 10 h;
  - el producto obtenido se desaglomera con el fin de separar los granos de polvo sin molerlos.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el precursor de litio es una sal de litio o un óxido de litio.
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el precursor de litio se elige entre  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ , o entre el acetato de litio, el acetilacetato de litio, el estearato de litio, el formiato de litio, el oxalato de litio, el citrato de litio, el lactato de litio, el tartrato de litio o el piruvato de litio.
- 40 6. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el precursor de vanadio es una sal de vanadio o un óxido de vanadio.
7. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el precursor de vanadio se elige entre  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$  y  $\text{V}_2\text{O}_3$ .
- 45 8. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el precursor de litio es un compuesto mixto de Li y de V.
9. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el calentamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre  $575^\circ\text{C}$  y  $585^\circ\text{C}$ .
- 50 10. Electrodo positivo para una batería de litio, **caracterizado** porque contiene como material activo un óxido de litio y de vanadio según una de las reivindicaciones 1 o 2.
- 55 11. Electrodo según la reivindicación 10, **caracterizado** porque contiene además un material que confiere propiedades de conducción electrónica y un material compuesto que confiere propiedades de conducción iónica y propiedades mecánicas.
12. Electrodo según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el contenido de material activo se encuentra comprendido entre el 40% y el 90% en peso.
- 60 13. Electrodo según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el contenido de material que confiere las propiedades de conducción electrónica se encuentra comprendido entre el 5% y el 20% en peso.
- 65 14. Electrodo según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el contenido de material compuesto que confiere la conducción iónica y las propiedades mecánicas se encuentra comprendido entre el 5% y el 40% en peso.

## ES 2 373 484 T3

15. Electrodo según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el material que confiere la conducción iónica y las propiedades mecánicas está constituido por una parte de sal de litio y, por otra parte, por un aglutinante constituido por un polímero no solvatante y al menos un compuesto aprótico polar.
- 5 16. Electrodo según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el material que confiere la conducción iónica y las propiedades mecánicas está constituido por una parte de sal de litio y, por otra parte, por un aglutinante compuesto por un polímero solvatante.
- 10 17. Electrodo según la reivindicación 16, **caracterizado** porque el polímero solvatante es un copolímero de oxietileno y de epíclorhidrina.
18. Electrodo según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el material que confiere la conducción electrónica es negro de humo.
- 15 19. Baterías de litio recargable que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito que comprende una sal de litio en solución en un disolvente, cuyo funcionamiento es facilitado por la circulación reversible de iones de litio entre los electrodos, **caracterizada** porque el electrodo positivo es un electrodo según una de las reivindicaciones 10 a 18.
- 20 20. Batería según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el electrolito contiene una sal de litio elegida entre  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiR}_F\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{R}_F\text{SO}_2)_3$  y  $\text{LiCF}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2$ , donde  $\text{R}_F$  representa a un grupo perfluoroalquilo que posee de 1 a 8 átomos de carbono o un átomo de flúor.
- 25 21. Batería según la reivindicación 19, **caracterizada** porque el disolvente del electrolito es un compuesto polar aprótico elegido entre los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfamidas y los nitrilos.
22. Batería según la reivindicación 19, **caracterizada** porque el disolvente del electrolito es un polímero solvatante.
- 30 23. Batería según la reivindicación 19, **caracterizada** porque el electrolito está constituido por una solución sólida de bistrifluorometanosulfonimida de litio ( $\text{LiTFSI}$ ) en polioxietileno o en un copolímero de oxietileno y de epíclorhidrina, y conteniendo opcionalmente una carga inorgánica.
- 35 24. Batería según la reivindicación 19, **caracterizada** porque el electrodo negativo está constituido por litio metálico o por una aleación de litio que se puede elegir entre las aleaciones  $\beta$ -LiAl,  $\gamma$ -LiAl, Li-Pb, Li-Cd-Pb, Li-Sn, Li-Sn-Cd, Li-Sn en diversas matrices, en particular en matrices oxigenadas o matrices metálicas (por ejemplo, Cu, Ni, Fe, Fe-C), Li-Al-Mn, en la que el electrodo negativo es un electrodo compuesto del tipo Li/Li<sub>3</sub>N o Li<sub>x</sub>Pb-poliparafenileno.
- 40 25. Batería según la reivindicación 19, **caracterizada** porque el electrodo negativo es un electrodo constituido formado por un aglutinante y un material capaz de insertar de manera reversible los iones de litio a un bajo potencial redox, habiéndose añadido a dicho material compuesto litio en una etapa preliminar.
- 45 26. Batería según la reivindicación 22, **caracterizada** porque está formada por una sucesión de capas constituidas por, respectivamente, el material del electrodo positivo y su colector de corriente, el electrolito líquido constituido por una sal de litio en solución en un polímero solvatante, y el electrodo negativo y, opcionalmente, su colector de corriente.
- 50 27. Batería según la reivindicación 21, **caracterizada** porque está formada por una sucesión de capas constituidas por, respectivamente, el material del electrodo positivo y su colector de corriente, un separador impregnado por el electrolito líquido, y el material que constituye el electrodo negativo y, opcionalmente, su colector de corriente.

55

60

65

Fig. 1

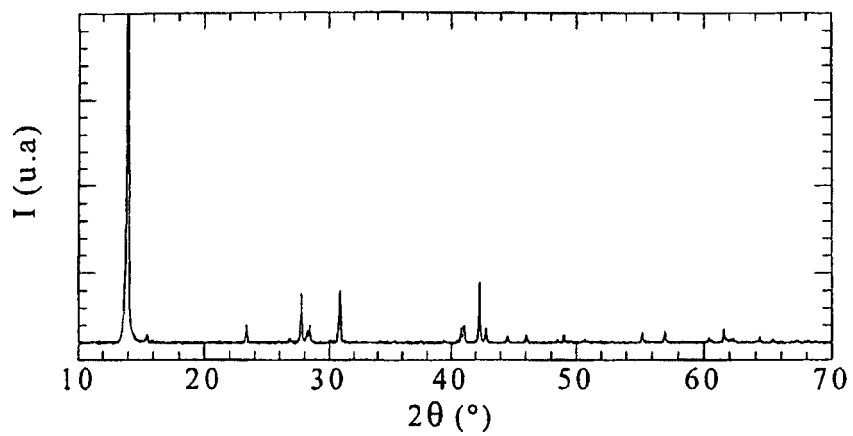


Fig. 2

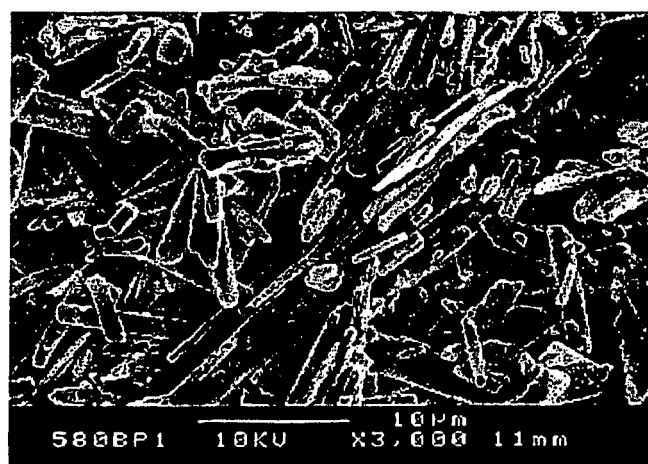


Fig. 3

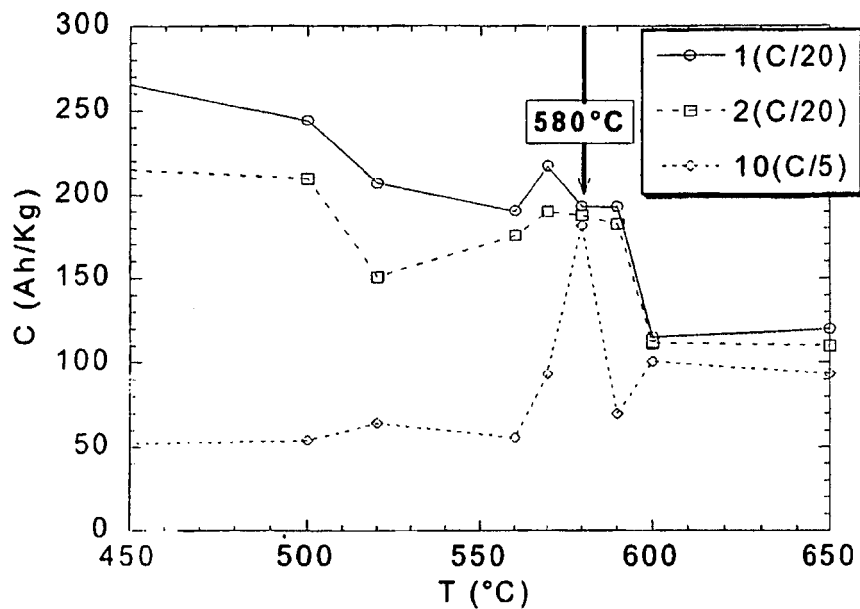


Fig. 4

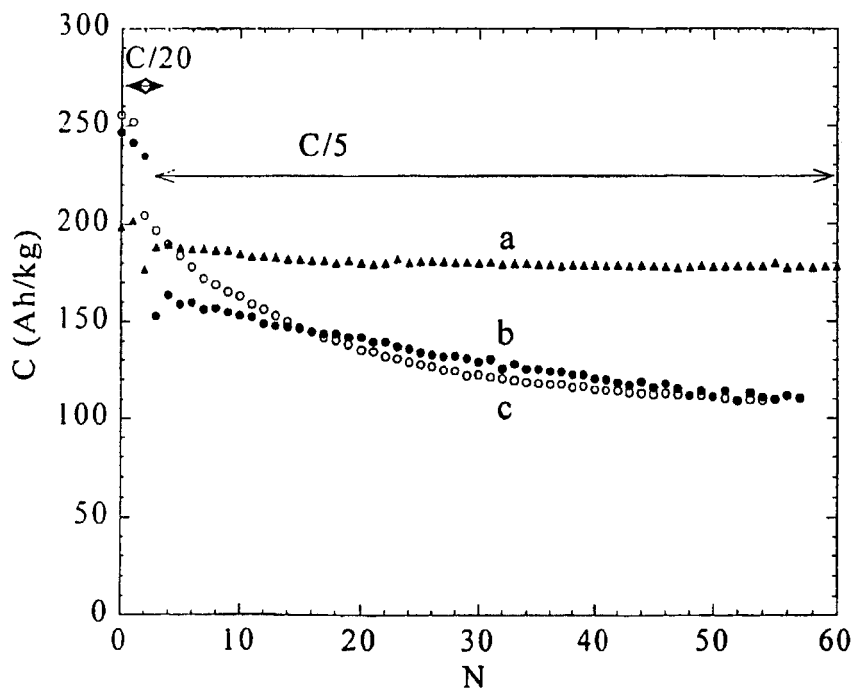


Fig. 5

