

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 602**

51 Int. Cl.:
C01G 45/00 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/36 (2010.01)
H01M 4/50 (2010.01)
H01M 4/52 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09757691 .2**
96 Fecha de presentación: **28.05.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2318315**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

54 Título: **Material de electrodo positivo formado por un óxido de tipo laminar para batería de litio**

30 Prioridad:
05.06.2008 FR 0803139

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.03.2012

73 Titular/es:
**Commissariat à l'Énergie Atomique et aux
Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**PATOUX, Sébastien y
BOURBON, Carole**

74 Agente/Representante:
Polo Flores, Carlos

ES 2 377 602 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material de electrodo positivo formado por un óxido de tipo laminar para batería de litio

5 **Campo técnico de la invención**

La invención se refiere a un óxido de tipo laminar, en particular usado como material activo de un electrodo positivo para una batería de litio, así como a un procedimiento de síntesis de dicho óxido.

10 **Estado de la técnica**

Las baterías de litio sustituyen progresivamente a las baterías de níquel-cadmio (Ni-Cd) o hidruro de níquel metálico (Ni-MH) como fuente de energía autónoma, en particular en los equipos portátiles. Esta tendencia se explica por la mejora continua de los rendimientos de las baterías de litio, que les confieren densidades de energía másica y volumétrica claramente superiores a las de las baterías Ni-Cd y Ni-MH. Así, mientras las primeras baterías de litio de tipo ion de Li poseían una densidad de energía másica de aproximadamente 85 Wh/kg, en la actualidad es posible obtener una densidad de energía másica de aproximadamente 200 Wh/kg. A modo de comparación, las baterías Ni-MH y las baterías Ni-Cd tienen respectivamente una densidad de energía másica de 100 Wh/kg y de 50 Wh/kg.

20 Sin embargo, para responder eficazmente a las nuevas aplicaciones cada vez más consumidoras de energía, las baterías de litio deben mejorarse todavía más. Ahora bien, la mejora de los rendimientos de las baterías de ion de Li y en particular el aumento de su capacidad están relacionados íntimamente con la búsqueda de nuevos materiales activos de electrodo.

25 En la actualidad, los materiales activos de electrodos negativos usados generalmente en las baterías de litio comerciales son carbono (grafito, coque, etc.), un óxido de espinela de tipo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o un metal que forma una aleación con litio como Sn o Si.

30 En general, los materiales activos de electrodo positivo usados en las baterías de litio comercializadas son compuestos de estructura de tipo laminar, como los óxidos LiCoO_2 y LiNiO_2 , o bien compuestos de estructura de espinela, como LiMn_2O_4 y sus derivados.

Ahora bien, se sabe bien que el material activo del electrodo positivo de las baterías de ion de Li es en la actualidad el factor limitante para obtener un aumento de la densidad de energía másica.

35 Una vía de mejora consiste en aumentar el potencial de oxidación-reducción (potencial redox) del material activo del electrodo positivo. Así, desde hace algunos años, se han desarrollado materiales activos de electrodo positivo que presentan una actividad electroquímica de alta tensión, por encima de 4,2 V con respecto al potencial redox del par Li^+/Li (denotado igualmente como 4,2 V con respecto a Li^+/Li) para aumentar la densidad de energía de las baterías de ion de Li. Entre estos nuevos compuestos prometedores, se pueden citar:

40 - los compuestos de tipo LiCoPO_4 y LiNiPO_4 respectivamente con potenciales redox de 4,8 V y de 5,1 V con respecto al potencial redox del par Li^+/Li

45 - y los óxidos de espinelas de tipo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ con un potencial redox de 4,7 V con respecto a Li^+/Li .

Sin embargo, para poder usar dichos compuestos en las baterías comerciales, estos compuestos deben mejorarse todavía más y la interfaz electrodo/electrolito debe estabilizarse a alta tensión ya que la duración es del orden de varias decenas de ciclos y, por tanto, es baja.

50 Además, estos compuestos tienen capacidades específicas teóricas poco elevadas, comprendidas generalmente entre 145 y 170 mAh/g.

Otra vía de mejora posible consiste en encontrar materiales activos para electrodo positivo de baterías de litio que tengan capacidades específicas más elevadas que los materiales activos usados en la actualidad.

60 Ahora bien, los óxidos de tipo laminar de tipo LiMO_2 , en el que M representa un elemento de transición, por ejemplo cobalto, permiten obtener capacidades teóricas entre las más elevadas. Las capacidades teóricas están comprendidas en la práctica entre 270 a 300 mAh/g aproximadamente, según la masa molar del elemento de transición. Sin embargo, en la práctica, la capacidad obtenida es generalmente del orden de 150 mAh/g, debido a la obligación de mantenimiento de la coherencia estructural de dichos óxidos.

65 Así, se han propuesto compuestos alternativos para sustituir a los óxidos de tipo laminar de tipo LiMO_2 . Por ejemplo, se ha propuesto usar varios metales de transición en los óxidos de tipo laminar. Por ejemplo, los compuestos $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, también de estructura de tipo laminar, permiten alcanzar rendimientos electroquímicos similares o sustancialmente más elevados que los óxidos de tipo LiMO_2 , para un coste inferior o

igual y una estabilidad química mejorada en particular en estado cargado.

Entre los materiales activos propuestos recientemente en la literatura especializada, están presentes los óxidos de tipo $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3\text{M}\cdot(1-x)\text{LiMO}_2$, en la que:

- x está comprendido entre 0 y 1
- M es un elemento como, por ejemplo, Mn, Ni o Co
- M' es un elemento como, por ejemplo Mn, Ti o Zr

como materiales que permiten obtener capacidades específicas elevadas y, con ello, baterías de ion de Li de gran densidad de energía.

En particular, el artículo de Jeom-Soo Quim y col. («Electrochemical and Structural Properties of $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ Electrodes for Lithium Batteries (M' = Ti, Mn, Zr; $0 \leq x \leq 0,3$)», Chem Mater. 2004, 16, 1996-2006) estudia las propiedades estructurales y electroquímicas de electrodos que comprenden un material activo de tipo $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, con M'= Ti, Mn, Zr y $0 \leq x \leq 0,3$ con respecto a un electrodo de referencia de litio metálico. Dichos óxidos tienen la particularidad de presentar fenómenos electroquímicos múltiples asociados a los cambios de grados de oxidación de los diferentes elementos de transición. Esto permite, en algunos casos, obtener capacidades específicas elevadas, lo que permite augurar la puesta a punto de materiales activos especialmente atractivos. Sin embargo, el valor de la capacidad específica con estos materiales no está asegurado en ciclado. En la práctica, puede obtenerse un descenso de la capacidad específica en el curso de los ciclos de carga/descarga. Así, todavía deben aportarse avances importantes para proponer materiales activos de electrodo positivo que permitan obtener una capacidad específica elevada y estabilizada y, con ello, baterías ion de litio de mejor rendimiento.

La solicitud internacional WO-A-2004.107.480 propone usar óxidos laminares de fórmula $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$, en la que $x \leq 0,20$, Mn está en un estado de oxidación +4 y M es al menos un metal de transición u otro catión metálico que tenga un radio iónico capaz de permitir su inserción en la estructura sin romperla indebidamente.

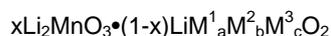
En la solicitud US-2005/0.136.329, los rendimientos electroquímicos de los materiales que tienen la fórmula general $\text{Li}\{\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_x\}\text{O}_2$ se mejoran mediante el dopado de dichos materiales con un catión divalente elegido entre Ca, Cu, Mg y Zn.

Objeto de la invención

La invención tiene por objeto proponer materiales activos para electrodo positivo que resuelvan los inconvenientes de los materiales según la técnica anterior y que permitan, en particular, en el campo de las baterías de litio, obtener una capacidad específica elevada y estabilizada en ciclado, ventajosamente para todas las temperaturas de ciclado usadas habitualmente y en la gama habitual de potenciales.

Según la invención, este objeto se alcanza mediante las reivindicaciones adjuntas.

En particular, este objeto se alcanza con una nueva familia de óxidos de tipo laminar que responde a la fórmula general siguiente:



en la que:

- x es del orden de 0,75,
- M¹ es un elemento químico elegido entre un primer grupo constituido por Mn, Ni, Co, Fe, Ti, Cr, V y Cu,
- M³ es al menos un elemento químico elegido entre un segundo grupo constituido por Mg, Zn, Al, Na, Ca, Li, K, Sc, B, C, Si, P y S,
- M² es un elemento químico elegido entre el primer grupo y el segundo grupo y es diferente de M¹ y de M³,
- a + b + c = 1, con a, b y c no nulos.

Según un desarrollo de la invención, el óxido de tipo laminar responde a la fórmula siguiente:



Según otro desarrollo de la invención, responde a la fórmula siguiente:



Breve descripción de los dibujos

Se comprenderán más claramente otras ventajas y características a partir de la descripción que se ofrece a continuación de formas especiales de realización de la invención dadas a modo de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos anexos, en los que:

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- la fig. 1 representa la evolución de la capacidad específica en descarga en función del número de ciclos, en modo intencioestático (régimen de C/10, 55°C), de baterías de litio que comprenden litio como material activo para el electrodo negativo y respectivamente $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNiO}_2$, $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ y $0,7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,3\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ como material activo para el electrodo positivo;
 - la fig. 2 representa un diagrama de difracción de rayos X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) del compuesto de fórmula $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ preparado según una primera forma de realización particular;
 - la fig. 3 corresponde a una imagen de microscopia electrónica de barrido del compuesto de fórmula $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ preparado según una primera forma de realización particular;
 - la fig. 4 representa la evolución de la capacidad específica en descarga en función del número de ciclos de una batería de litio que comprende el compuesto $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, durante una prueba realizada en modo intencioestático a un régimen de C/10 y una temperatura de 55°C, entre 3 y 4,8 V con respecto a Li^+/Li ;
 - la fig. 5 representa la curva de carga/descarga (potencial en función de la capacidad específica) en el ciclo cien de una batería de litio que comprende el compuesto $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, durante una prueba realizada en modo intencioestático, entre 2,5 y 4,8 V con respecto a Li^+/Li , a un régimen de C/10 y una temperatura de 55°C;
 - las fig. 6 y 7 representan la curva de primera descarga (potencial en función de la capacidad específica) de una batería de litio que comprende un compuesto $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ obtenido según una variante de realización y usado como material activo de electrodo positivo, durante una prueba realizada en modo intencioestático, entre 2,5 y 4,8 V con respecto a Li^+/Li , a un régimen de C/10 y respectivamente a una temperatura de 55°C y de 20°C;
 - la fig. 8 representa la evolución de la capacidad específica en descarga en función del número de ciclos (régimen de C/10) de las baterías de litio cuya primera descarga se refiere en las fig. 6 y 7.

Descripción de formas de realización particulares

Los óxidos de tipo laminar que responden a la fórmula general siguiente:



en la que:

- 45
- 50
- x es del orden de 0,75,
 - M^1 es un elemento químico elegido entre un primer grupo constituido por Mn, Ni, Co, Fe, Ti, Cr, V y Cu,
 - M^3 es al menos un elemento químico elegido entre un segundo grupo constituido por Mg, Zn, Al, Na, Ca, Li, K, Sc, B, C, Si, P y S,
 - M^2 es un elemento químico elegido entre el primer grupo y el segundo grupo y es diferente de M^1 y de M^3 ,
 - $a + b + c = 1$, con a, b y c no nulos,
- se usan ventajosamente como materiales activos de electrodo positivo para una batería de litio.

En particular, se ha encontrado que dichos óxidos son capaces de suministrar una capacidad específica elevada en un gran número de ciclo de carga/descarga, permitiendo al mismo tiempo estabilizar la capacidad específica en ciclado.

En comparación con los óxidos $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ y en particular los óxidos $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ comunicados en el artículo citado anteriormente de Jeom-Soo Quim y col. («Electrochemical and Structural Properties of $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ Electrodes for Lithium Batteries ($\text{M}' = \text{Ti, Mn, Zr; } 0 \leq x \leq 0,3$)», Chem Mater. 2004, 16, 1996-2006), los óxidos que responden a la fórmula general (1) incluyen al menos un elemento químico inactivo electroquímicamente (M^3), denominado asimismo elemento químico desprovisto de actividad electroquímica.

Por elemento químico inactivo electroquímicamente se entiende un elemento químico que no se oxida o no se reduce en el curso de la carga o la descarga de una batería de litio, en la gama habitual de potenciales. M^3 es, más en particular, al menos un elemento químico elegido entre el grupo constituido por Mg, Zn, Al, Na, Ca, Li, K, Sc, B, C, Si, P y S. Así, M^3 puede estar formado también por varios elementos químicos del grupo mencionado anteriormente. M^3 permite así estabilizar indirectamente la capacidad específica en ciclado.

M³ está asociado además:

- a un elemento químico M¹ activo electroquímicamente y elegido entre Mn, Ni, Co, Fe, Ti, Cr, V y Cu.

- y a un elemento químico M². El elemento M² puede ser activo electroquímicamente. En este caso, se elige entre Mn, Ni, Co, Fe, Ti, Cr, V y Cu. Puede ser también inactivo electroquímicamente y, así pues, elegido entre Mg, Zn, Al, Na, Ca, Li, K, Sc, B, C, Si, P y S. Además, M² se elige de manera que sea diferente de M¹ y de M³.

Ventajosamente, en la fórmula general (1), M¹ es níquel, M² es manganeso y M³ es magnesio. Además, b es, preferentemente, igual a c.

Así, el electrodo positivo de una batería de litio puede incluir, en cantidad mayoritaria, un óxido que responde a la fórmula general (1) como material activo. El electrodo positivo incluye, ventajosamente, en cantidades minoritarias, un aglutinante orgánico como, por ejemplo, un poliéter, un poliéster, un polímero a base de metacrilato de metilo, acrilonitrilo, fluoruro de vinilideno y un aditivo conductor electrónico como carbono.

La batería de litio incluye igualmente un electrodo negativo cuyo material activo puede ser de cualquier tipo conocido. A modo de ejemplo, el material activo del electrodo negativo puede ser litio en forma metálica o bien puede ser un material apto para insertar y desinsertar los iones Li⁺, como carbono en general en forma de grafito, un óxido como Li₄Ti₅O₁₂ o un compuesto que forma una aleación con litio como, por ejemplo, silicio o estaño.

Finalmente, el electrolito de la batería de litio incluye en general una sal de litio elegida, por ejemplo, entre LiClO₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiBF₄, LiRFSO₃, LiCH₃SO₃, LiN(RFSO₂)₂, LiC(RFSO₂)₃, trifluorometanosulfonilimida de litio (denotada igualmente como LiTFSI), bis(oxalato)borato de litio (denotado igualmente como LiBOB), bis(perfluoroetilsulfonil)imida de litio (denotado igualmente por LiBETI), fluoroalquilfosfato de litio (LiFAP). RF es un radical elegido entre un átomo de flúor y un grupo perfluoroalquilo que incluye entre uno y ocho átomos de carbono. Además, la sal de litio está disuelta, preferentemente, en un disolvente polar aprótico. La sal está sostenida, por ejemplo, por un elemento separador dispuesto entre los dos electrodos de la batería, estando el elemento separador empapado de electrolito.

En el caso de una batería de litio que comprende un electrolito de polímero, la sal de litio no está disuelta en un disolvente orgánico, sino en un compuesto de polímero sólido como polióxido de etileno (POE), poliacrilonitrilo (PAN), polimetacrilato de metilo (PMMA), polifluoruro de vinilideno (PVdF), policloruro de vinilo (PVC) o uno de sus derivados.

Además, para alcanzar capacidades específicas elevadas, los bornes de ciclado de tensión de la batería deben ser de 2 a 3 V con respecto a Li⁺/Li aproximadamente para el límite bajo y de 4,6 a 4,8 V con respecto a Li⁺/Li aproximadamente para el límite alto. La tensión media de funcionamiento es generalmente del orden de 3,4 a 3,8 V con respecto a Li⁺/Li en descarga.

Según un primer ejemplo de realización (denotado a continuación como Ejemplo nº 1), el compuesto 0,75Li₂MnO₃•0,25LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Mg_{0,2}O₂ ha sido sintetizado y después probado en una batería de litio de formato «pila de botón».

El compuesto 0,75Li₂MnO₃•0,25LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Mg_{0,2}O₂ se obtiene, en particular, mezclando íntimamente 2 g de un precursor A sintetizado previamente y 1,502 g de hidróxido de litio LiOH•H₂O, calentando la mezcla a 900°C durante 24 horas, y después enfriando muy rápidamente a temperatura ambiente (temple). En particular, el precursor A ha sido sintetizado previamente a partir:

- de una solución acuosa de 0,1 L que contiene 12,095 g de sulfato de manganeso (MnSO₄), 3,389 g de sulfato de níquel (NiSO₄•3,95H₂O) y 1,232 g de sulfato de magnesio (MgSO₄•7H₂O)

- y de una solución acuosa de 0,1 L que contiene 16,450 g de hidróxido de litio LiOH•H₂O.

Estas dos soluciones se añaden simultáneamente a una tercera solución acuosa de 0,25 L que contiene 10,070 g de hidróxido de litio LiOH•H₂O y mantenida en agitación mecánica para formar un precipitado. Este precipitado se filtra a continuación, se lava varias veces en agua destilada y se seca durante 24 horas a 100°C, para obtener el precursor A. El precursor A responde a la fórmula general Mn_{0,8}Ni_{0,15}Mg_{0,05}(OH)₂.

Una caracterización del producto obtenido después de la operación de temple confirma la síntesis del compuesto 0,75Li₂MnO₃•0,25LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Mg_{0,2}O₂ así como su estructura de tipo laminar.

A continuación se prepara una batería de litio de formato "pila de botón" con:

- un electrodo negativo en litio, de 16 mm de diámetro y de 135 μm de grosor, depositado en un disco de níquel que sirve como colector de corriente,

- un electrodo positivo constituido por un disco de 14 mm de diámetro llevado en una película compuesta de 25 μm de grosor que comprende el material $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_2$ sintetizado previamente (80% en masa), negro de carbono (10% en masa) y hexafluoruro de polivinilideno (10% en masa), todo depositado en un colector de corriente formado por una lámina en aluminio de 20 micrómetros de grosor,

5 - un separador empapado con el electrolito líquido a base de la sal LiPF_6 (1 mol/L) en solución en una mezcla de carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dimetilo (relación 1/1/3 en masa).

10 La evolución de la capacidad específica en función del número de ciclos correspondiente a esta batería de litio se representa mediante la curva A en la fig. 1. A modo de comparación, la fig. 1 incluye igualmente las curvas B y C, que corresponden a la evolución de la capacidad específica en función del número de ciclos para dos baterías similares pero que implementan respectivamente $0,7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,3\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ y $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNiO}_2$ como material activo del electrodo positivo. La curva A permite constatar que la capacidad específica obtenida con el óxido $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_2$ es relativamente constante con independencia del número de ciclos. Por el contrario, con el compuesto según la técnica anterior $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNiO}_2$ y un compuesto $0,7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,3\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ que se asemeja a los de la técnica anterior, la capacidad específica disminuye rápidamente (curvas C y B).

20 Según un segundo ejemplo de realización (denotado en lo sucesivo como Ejemplo nº 2), el compuesto $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ ha sido sintetizado y después probado en una batería de litio de formato «pila de botón» similar a la preparada en el ejemplo nº 1.

25 El compuesto $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ se sintetiza, en particular, mezclando íntimamente 1,50 g de un precursor A' sintetizado previamente y 1,11 g de hidróxido de litio $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, y después calentando la mezcla a 1.000°C durante 24 horas, antes de enfriarla muy rápidamente a temperatura ambiente (temple). En particular, el precursor A' ha sido sintetizado previamente a partir:

30 - de una solución acuosa de 0,1 L que contiene 11,528 g de sulfato de manganeso (MnSO_4), 5,083 g de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 3,95\text{H}_2\text{O}$) y 0,308 g de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),

- y de una solución acuosa de 0,1 L que contiene 16,450 g de hidróxido de litio $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

35 Estas dos soluciones acuosas se añaden simultáneamente a una tercera solución acuosa de 0,25 L que contiene 10,070 g de hidróxido de litio $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y se mantiene en agitación mecánica. Se forma un precipitado, antes de ser filtrado, lavado varias veces en agua destilada y después secado durante 60 horas a 100°C para obtener el precursor A'. El precursor A' responde a la fórmula general $\text{Mn}_{0,7625}\text{Ni}_{0,225}\text{Mg}_{0,0125}(\text{OH})_2$.

40 El compuesto $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ así sintetizado se ha caracterizado por difracción por rayos X (fig. 2) y por observación al microscopio electrónico de barrido (fig. 3). La fig. 2 permite confirmar la composición del compuesto sintetizado y la fig. 3 confirma la estructura de tipo laminar del compuesto.

45 Además, dicho compuesto ha sido usado como material activo de un electrodo positivo en una batería de litio de formato "pila de botón" similar a la batería preparada en el ejemplo nº 1. Sólo se ha sustituido el material activo del electrodo positivo en la batería de litio según el ejemplo nº 1.

50 Las fig. 4 y 5 ilustran las características electroquímicas correspondientes a esta batería de litio. Así, se puede constatar en la fig. 4 que la capacidad específica de la batería de litio es estable en ciclado. En efecto, el valor de la capacidad específica (curva D) es sustancialmente constante sea cual sea el número de ciclos aplicado. En efecto, se estima la pérdida media de capacidad por ciclo, en los 80 primeros ciclos, en sólo el 0,01%. A modo de comparación, esta pérdida es generalmente del orden del 0,04% para una batería de litio comercial.

55 Además, la fig. 4 incluye en inserto la curva de primera descarga (Curva E) de la batería, realizada en modo intencioestático, en un régimen de C/10 y a una temperatura de 55°C, para potenciales que varían entre 3 y 4,8 V con respecto a Li^+/Li . La curva E corresponde, así, a la evolución del potencial con respecto al potencial del par Li^+/Li , en función de la capacidad específica. Así, para un potencial de 3 V con respecto a Li^+/Li , la capacidad específica de la batería es, en primera descarga, de 200 mAh/g.

60 La curva F de la fig. 5 indica que, además, es posible obtener, en el caso del compuesto $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ y después de 100 ciclos de carga/descarga:

- una capacidad descargada de 271,7 mAh/g,

- un potencial medio en descarga de 3,406 V con respecto a Li^+/Li

65 - y una energía másica del material de 925 Wh/kg.

La energía másica es muy elevada en comparación con la obtenida con los materiales activos usados en las baterías comercializadas en la actualidad (generalmente del orden de 600 Wh/kg), tanto más si se obtiene después de un gran número de ciclos.

5 Así, según se ilustra en las fig. 1 a 5, los óxidos $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_2$ y $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$, y más generalmente la familia de óxidos de tipo $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}_a^1\text{M}_b^2\text{M}_c^3\text{O}_2$, permiten alcanzar capacidades elevadas, manteniendo una buena estabilidad en un gran número de ciclos de carga/descarga. En algunos casos, es posible obtener valores de capacidad específica que sobrepasan 300 mAh/g, lo que representa un aumento del 100% con respecto a los materiales activos para electrodo positivo
10 usados en las baterías de litio, como el óxido LiCoO_2 .

Según se ilustra en los ejemplos nº 1 y 2, los óxidos según la invención se preparan, ventajosamente, tratando térmicamente un polvo obtenido por mezclado, en proporciones predeterminadas, de un precursor que forma una fuente de los elementos M^1 , M^2 y M^3 con hidróxido de litio $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, a una temperatura al menos igual a 800°C y con la máxima frecuencia del orden de 900°C a 1.000°C . El precursor responde, en particular, a la fórmula general $\text{Mn}_x\text{M}_{a(1-x)}^1\text{M}_{b(1-x)}^2\text{M}_{c(1-x)}^3(\text{OH})_2$. Una vez realizado el tratamiento térmico, el polvo se enfría muy rápidamente, realizando por ejemplo un temple.

Además, una vez sintetizado, el óxido puede someterse a un postratamiento en solución acuosa ligeramente ácida, para mejorar sus propiedades electroquímicas y, con ello, la capacidad específica de la batería de litio.
20

Así, según un tercer ejemplo de realización (denotado en lo sucesivo como Ejemplo nº 3), se mezclan 10 g del compuesto $0,75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,25\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ obtenido según el ejemplo nº 2 con 250 mL de una solución acuosa que tiene un pH igual a 5,5. La solución acuosa es, por ejemplo, de agua en la que se añade un ácido como H_2SO_4 o HNO_3 para ajustar el pH. A continuación se agita la mezcla durante 30 minutos, y después se coloca en un recipiente de ultrasonidos durante 10 minutos. La mezcla se somete finalmente a agitación magnética durante 24 horas. Una operación de centrifugado consistente en tres lavados en agua destilada permite recuperar un polvo, que a continuación se seca a 50°C durante 24 horas. Finalmente, el polvo se somete a un tratamiento térmico, a una temperatura de 350°C , durante 3 horas y con aire.
25
30

El compuesto así tratado se somete a continuación a prueba como material activo para electrodo positivo en una batería de formato "pila de botón", respectivamente con temperaturas de ciclado de 20°C y 55°C . La batería es similar a las baterías realizadas según los ejemplos nº 1 y 2. Así, incluye los mismos constituyentes que las baterías realizadas según los ejemplos nº 1 y 2, con la excepción del material activo del electrodo positivo.
35

Las características electroquímicas correspondientes al ejemplo nº 3 se comunican en las fig. 6 a 8.

Según se ilustra en las fig. 6 a 8, para un régimen de C/10, en modo intencioestático, la capacidad específica es de 317 mAh/g para una temperatura de ciclado de 55°C (curva G) y es de 252 mAh/g para una temperatura de ciclado de 20°C (Curva H). Ahora bien, en general, la capacidad específica obtenida para una temperatura de ciclado de 20°C , con materiales activos para electrodo positivo según la técnica anterior es más baja. Por ejemplo, es del orden de 150 mAh/g, a 20°C , para compuestos de tipo $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$. Además, el potencial medio en descarga es de 3,656 V con respecto a Li^+/Li a 20°C (por ejemplo, para una densidad de energía de 921 Wh/kg de material) y de 3,563 V con respecto a Li^+/Li a 55°C (por ejemplo, para una densidad de energía de 1.129 Wh/kg de material).
40
45 Además, según se representa por las curvas I (temperatura de ciclado = 55°C) y J (temperatura de ciclado = 20°C) de la fig. 8, la capacidad específica en descarga es estable sea cual sea el número de ciclos, tanto para una temperatura de ciclado de 55°C como de 20°C .

REIVINDICACIONES

1. Óxido de tipo laminar **caracterizado porque** responde a la fórmula general siguiente:



en la que:

- 10 - x es del orden de 0,75,
 - M^1 es un elemento químico elegido entre un primer grupo constituido por Mn, Ni, Co, Fe, Ti, Cr, V y Cu,
 - M^3 es al menos un elemento químico elegido entre un segundo grupo constituido por Mg, Zn, Al, Na, Ca, Li, K, Sc, B, C, Si, P y S,
 - M^2 es un elemento químico elegido entre el primer grupo y el segundo grupo y es diferente de M^1 y de M^3 ,
 - $a + b + c = 1$, con a, b y c no nulos.

15 2. Óxido según la reivindicación 1, **caracterizado porque**:

- 20 - $M^1 = \text{Ni}$,
 - $M^2 = \text{Mn}$
 - y $M^3 = \text{Mg}$.

3. Óxido según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** $b = c$.

4. Óxido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** responde a la fórmula siguiente:



5. Óxido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** responde a la fórmula siguiente:



6. Procedimiento de síntesis de un óxido de tipo laminar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** incluye un tratamiento térmico, a una temperatura superior o igual a 800°C, de un polvo obtenido por mezclado de un precursor que responde a la fórmula general $\text{Mn}_x\text{M}^1_{a(1-x)}\text{M}^2_{b(1-x)}\text{M}^3_{c(1-x)}(\text{OH})_2$ con hidróxido de litio seguido de un enfriamiento muy rápido de dicho polvo.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** después del enfriamiento muy rápido, el polvo experimenta un postratamiento en solución acuosa ligeramente ácido.

40 8. Electrodo positivo **caracterizado porque** incluye un material activo constituido por un óxido de tipo laminar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

9. Batería de litio **caracterizado porque** incluye un electrodo positivo según la reivindicación 8.

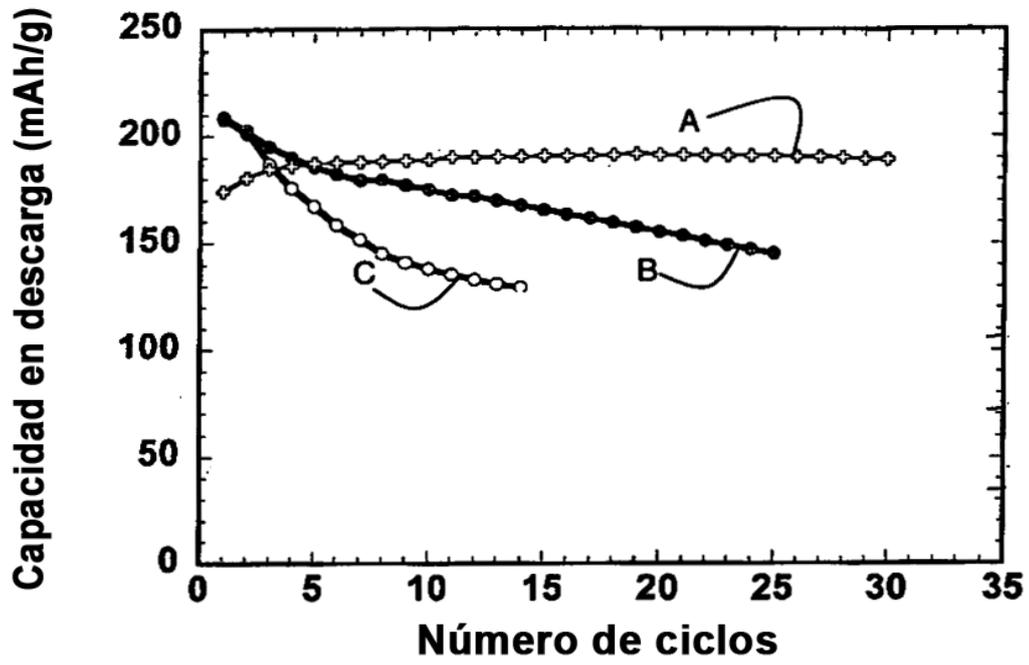


Fig. 1

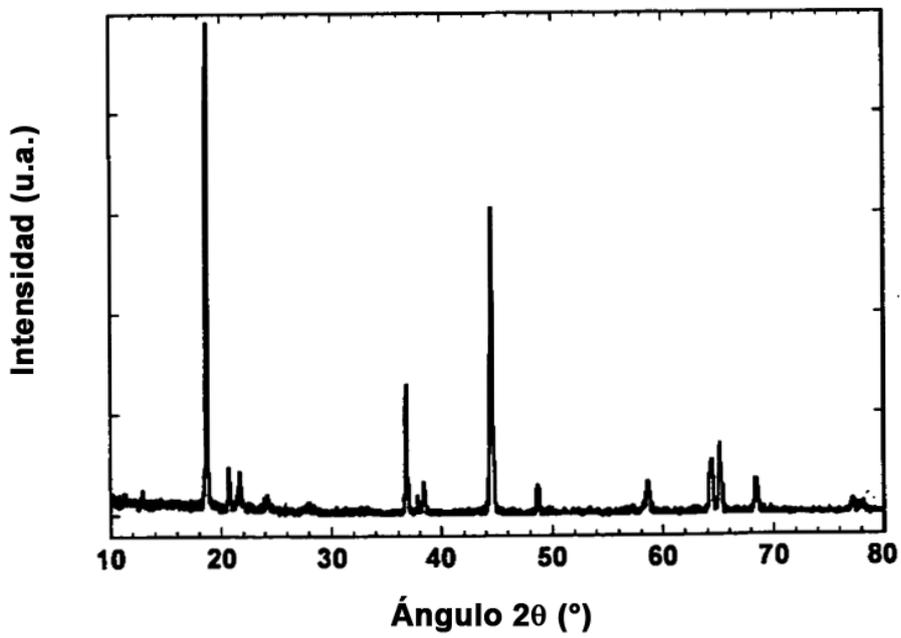


Fig. 2

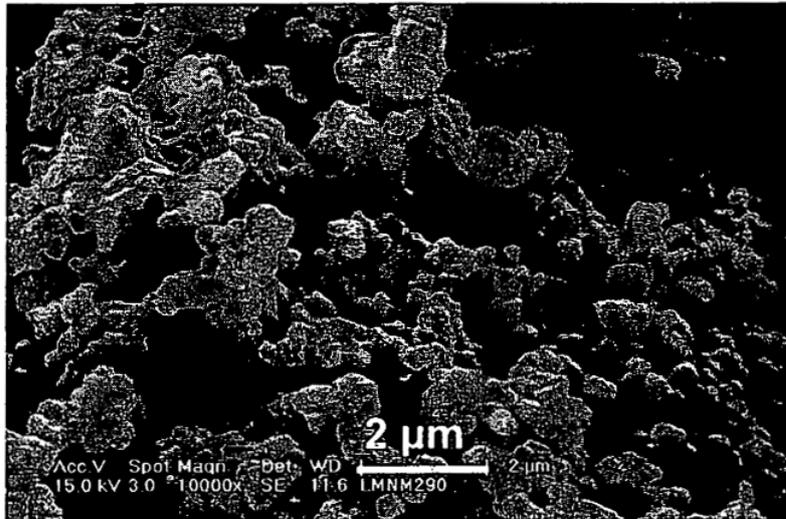


Fig. 3

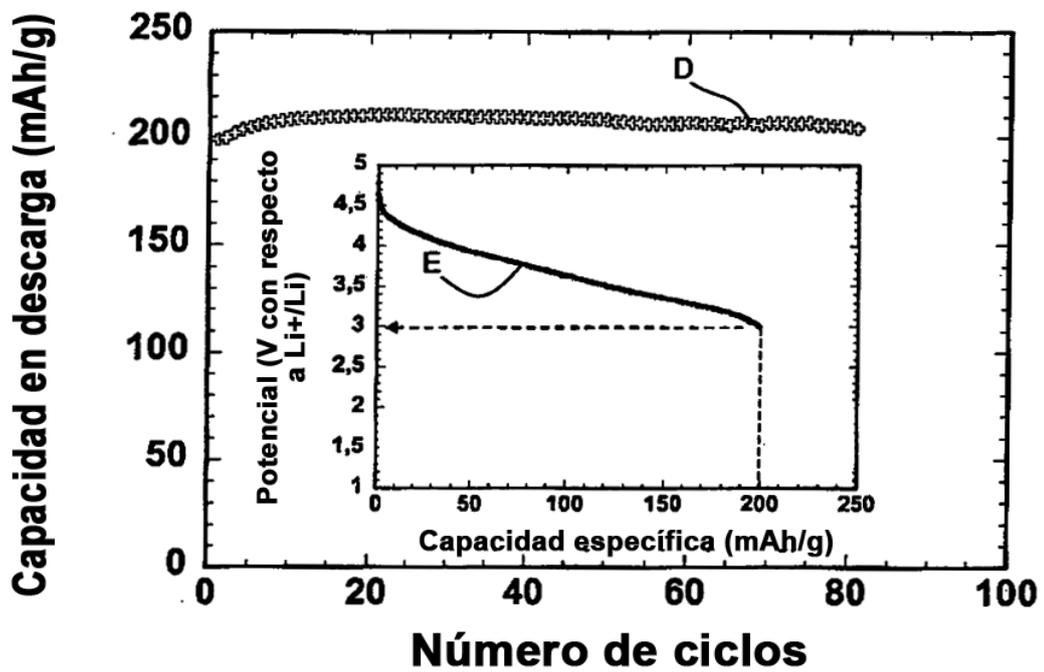


Fig. 4

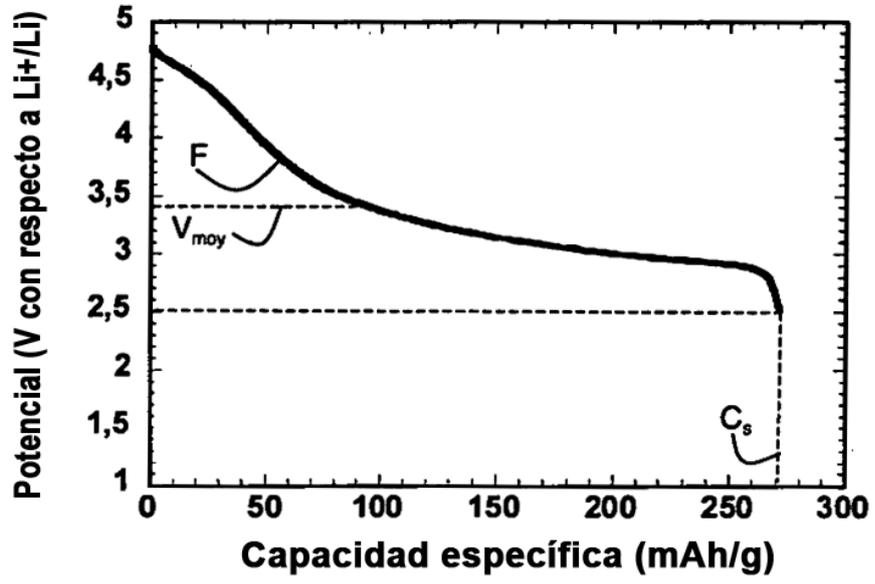


Fig. 5

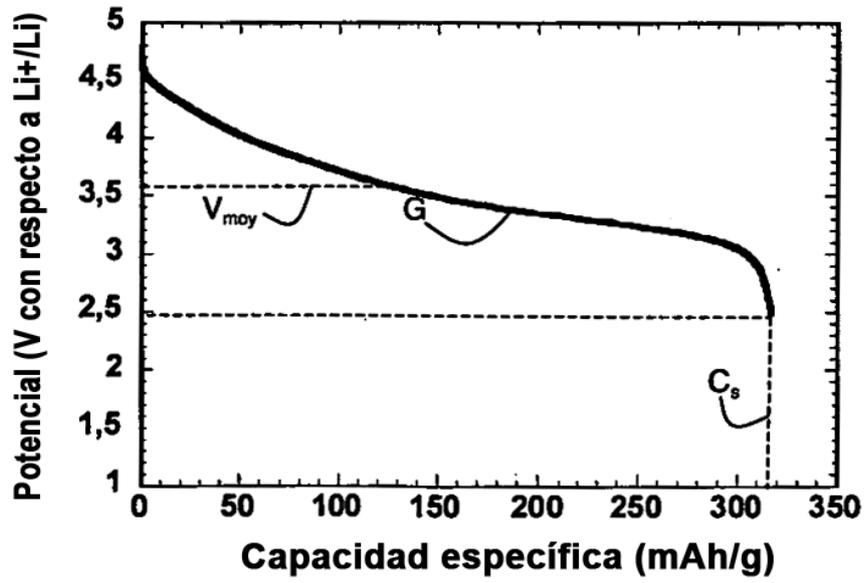


Fig. 6

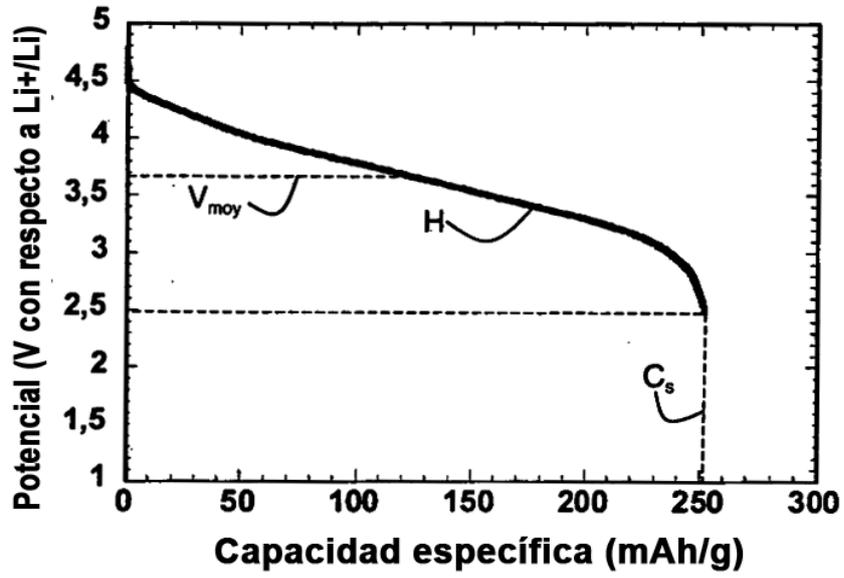


Fig. 7

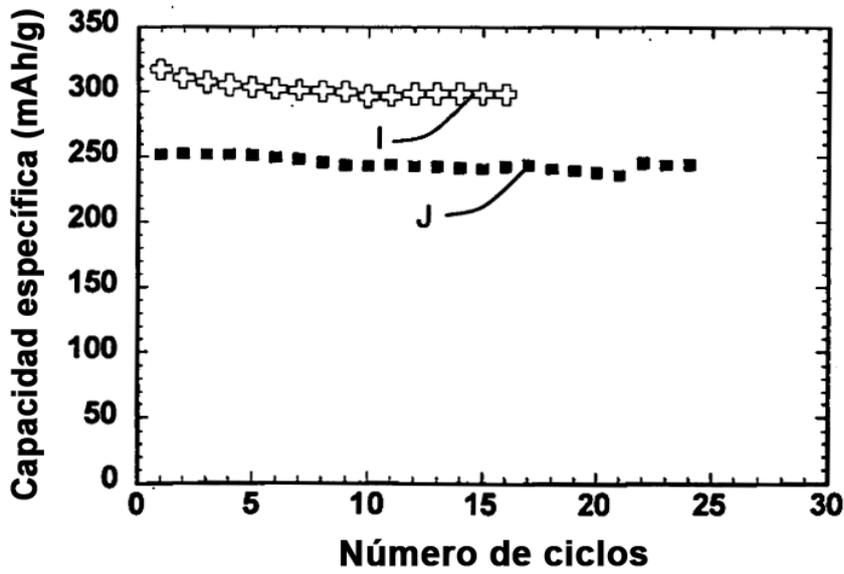


Fig. 8