

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 743**

51 Int. Cl.:

**C01G 31/00** (2006.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

**H01M 4/131** (2010.01)

**H01M 4/136** (2010.01)

**H01M 4/40** (2006.01)

**H01M 4/485** (2010.01)

**H01M 4/525** (2010.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2005 E 05809094 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 1831109**

64 Título: **Procedimiento de preparación de  $-LiV_2O_5$**

30 Prioridad:

**22.10.2004 FR 0411312**

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

**21.03.2014**

73 Titular/es:

**BLUE SOLUTIONS (50.0%)**

**Odet**

**29500 Ergué Gabéric, FR y**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GUYOMARD, DOMINIQUE;**

**DESCHAMPS, MARC;**

**DUBARRY, MATTHIEU;**

**MOREL, BENOIT y**

**GAUBICHER, JOËL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 449 743 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

Procedimiento de preparación de  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

5 Las baterías que comprenden un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito que comprende una sal de litio en solución en un disolvente son ampliamente conocidas. El funcionamiento de estas baterías se garantiza por la circulación reversible de iones de litio en el electrolito entre los electrodos. El electrodo positivo está generalmente constituido por un material compuesto que comprende una materia activa, un ligante, un material que confiere una conducción electrónica, y eventualmente un compuesto que confiere una conducción iónica. El compuesto que confiere una conducción electrónica puede ser un negro de carbono que no cataliza la oxidación del electrolito de potencial elevado.

10 Se conoce utilizar un compuesto  $\gamma$ -Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como materia activa de electrodo positivo en una batería que funciona por intercambio de iones de litio entre el ánodo y el cátodo a través del electrodo. Un procedimiento de preparación de  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> está descrito por J. Barker, *et al.* [Journal of the Electrochemical Society, 150, (6) A684-A688 (2003)]. Dicho procedimiento consiste en preparar una mezcla de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y de carbono, en comprimir la mezcla para hacer 15 unas pastillas, y después en someter las pastillas a un tratamiento térmico bajo atmósfera de argón en un horno a 600°C durante 60 minutos. Se precisa que a una temperatura de 525°C, se requiere un tiempo de 10 horas para obtener  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro. Además, el documento US-6,716,372 describe un procedimiento que consisten en mezclar Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y carbono, en comprimir la mezcla para hacer unas pastillas, en llevar la mezcla a una temperatura entre 400°C y 650°C a razón de 2°C/min., en mantener durante un cierto tiempo esta temperatura y después en 20 dejar enfriar a razón de 2°C/min. La duración del mantenimiento a temperatura elevada es del orden de 1 hora para 600 ó 650°C, y del orden de 8 horas para 500°C.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento simple y poco costoso para la preparación de un material constituido por  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro o en mezcla íntima con carbono.

25 El procedimiento según la presente invención consiste en preparar una composición de carbono y de precursores de Li y de V, y en someter dicha composición a un tratamiento térmico. Este se caracteriza por que:

- la composición se prepara poniendo en contacto el carbono, el V<sub>2</sub>O<sub>5- $\alpha$</sub>  y un precursor de Li, en cantidades tales que la relación de las concentraciones [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]/[Li] está comprendida entre 0,95 y 1,05, y el carbono está en exceso de al menos el 25% con respecto a la estequiometría;

30 - el tratamiento térmico se efectúa en dos etapas: una primera etapa a una temperatura entre 90°C y 150°C durante un tiempo de 1 a 12 horas; una segunda etapa a una temperatura entre 420°C y 500°C durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 1 hora, bajo atmósfera de nitrógeno o de argón o a vacío.

La primera etapa se efectúa bajo agitación energética. En un modo de realización preferido, esta se efectúa en un molino de bolas.

35 La primera etapa del tratamiento térmico puede ser efectuada al aire. La duración de esta etapa depende de la temperatura. Puede ser reducida a aproximadamente 1 hora poniendo la composición a tratar en forma de una capa delgada.

40 Si la duración de la segunda etapa del tratamiento térmico es inferior a 10 minutos, o si la temperatura de la segunda etapa del tratamiento térmico es inferior a 420°C, el material obtenido no es  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro, contiene Li<sub>1+ $\alpha$</sub> V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> y/o Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5- $\beta$</sub>  (0<x<0,7). Una duración superior a 1 hora conlleva un aumento del tamaño de los cristales que llevan a un peor rendimiento en la batería.

La primera etapa del tratamiento térmico puede ser efectuada en una estufa antes de introducir la composición en el horno que se utilizará para la segunda etapa del tratamiento térmico. La primera etapa del tratamiento térmico puede también ser efectuada en el horno utilizado para la segunda etapa, si este comprende al menos dos zonas de tratamiento, una a la temperatura de la primera etapa, la otra a la temperatura de la segunda etapa.

45 En un primer modo de realización, el precursor Li es LiOH, H<sub>2</sub>O o Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. El precursor de vanadio V<sub>2</sub>O<sub>5- $\alpha$</sub> , el precursor de litio y el carbono son introducidos en una cantidad de agua tal que se obtiene una suspensión viscosa, y la agitación energética se mantiene durante un tiempo de 1 a 2 horas. Las concentraciones en precursores pueden variar entre 0,5 moles/l y 5 moles/l para V<sub>2</sub>O<sub>5- $\alpha$</sub> , entre 0,25 moles/ml y 2,5 moles/l para el precursor de litio Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y entre 0,5 moles/l y 5 moles/l para el precursor de litio LiOH, H<sub>2</sub>O.

50 Si los mismos precursores se mezclan en ausencia de agua, la composición de carbono y de precursores de Li y de V conduce a una mezcla de  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5- $\beta$</sub>  (0<x<0,7) después del segundo tratamiento térmico.

En un segundo método de realización, se añade al medio de reacción una solución acuosa que contiene del 10 al 50% en volumen de peróxido de hidrógeno, y la agitación energética se mantiene durante 5 minutos. Las

concentraciones límites utilizables son de 0,05 moles/l a 2 moles/l para  $V_2O_5-\alpha$ , y de 0,025 moles/l a 2 moles/l para el precursor de Li.

En el segundo método de realización:

5 - el precursor de litio se puede seleccionar entre  $Li_2CO_3$ , LiOH,  $H_2O$ , LiCl,  $LiNO_3$ , o una sal de litio de un ácido carboxílico, seleccionado por ejemplo entre 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, el piruvato de litio;

10 - se prepara una suspensión acuosa de  $V_2O_5-\alpha$  y de carbono, y se añade una solución acuosa de peróxido, pudiendo introducirse el precursor de litio en la suspensión acuosa de  $V_2O_5-\alpha$  y de carbono antes de la adición de la solución de peróxido, es decir durante la formación del gel, y se deja bajo agitación energética durante 5 minutos.

- las cantidades respectivas de precursor de Li y de  $V_2O_5-\alpha$  en el medio de reacción son preferentemente tales que  $0,1/z \text{ mol.l}^{-1} < [Li] < 11/z \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $0,1 \text{ mol.l}^{-1} < [V_2O_5] < 1 \text{ mol.l}^{-1}$ , siendo z el número de átomos de litio por unidad formular del precursor.

15 Unas concentraciones demasiado elevadas en reactivos pueden provocar una efervescencia, mientras que unas concentraciones demasiado bajas dan unos precipitados.

Cuando el exceso de carbono en el medio de reacción no es superior al 25%, el material obtenido por el procedimiento de la invención es un material constituido por unos aglomerados de pequeñas agujas de  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ .

20 Cuando el exceso de carbono en el medio de reacción es superior al 25%, el material obtenido está constituido por unos aglomerados de pequeñas agujas de  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  rodeadas por una capa discontinua de partículas esféricas de carbono. Tal material es designado a continuación como  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  carbonado.

Un material obtenido mediante el procedimiento según la presente invención se puede utilizar para la elaboración de un electrodo compuesto positivo para una batería de litio o para una batería con iones de litio.

En un modo de realización particular, un electrodo positivo está constituido de un material compuesto que contiene:

- \* un compuesto carbonado o no, obtenido mediante el procedimiento de la presente invención,
- 25 \* un ligante que confiere una resistencia mecánica,
- \* eventualmente un compuesto que confiere una conducción electrónica,
- \* eventualmente un compuesto que confiere una conducción iónica.

30 El contenido en  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  carbonado o no está comprendido preferentemente entre 90 y 100% en masa. El contenido en ligante es preferentemente inferior al 10% en masa. El contenido en compuesto que confiera una conducción electrónica es preferentemente inferior o igual al 5% en masa, y el contenido en material que confiera una conducción iónica es preferentemente inferior o igual al 5% en masa. Para los electrodos constituidos por  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  no carbonado, es preferible que el material compuesto que constituye el electrodo positivo contenga un compuesto que confiere una conducción electrónica y un ligante.

35 El ligante puede estar constituido por un polímero no solvatante, por un polímero solvatante o por una mezcla de polímero solvatante y de polímero no solvatante. Puede contener además uno o varios compuestos líquidos polares apróticos. El polímero no solvatante se puede seleccionar entre 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 tetrafluoro-etileno, los homopolímeros y los copolímeros de N-vinilpirrolidona, los homopolímeros y copolímeros de acrílo-nitrilo y los homopolímeros y copolímeros de metacrilonitrilo. Se prefiere particularmente el poli(fluoruro de vinilideno). El polímero no solvatante puede tener unas funciones iónicas. A título de ejemplo de tal polímero, se pueden citar las sales de poliperfluoroéter sulfonato, de las cuales algunas son comercializadas bajo la denominación Nation<sup>®</sup>, y las sales de poliestireno sulfonato.

40 El polímero solvatante se puede seleccionar por ejemplo entre los poliéteres de estructura lineal, peine o de boques, formando o no una red, a base de poli(óxido de etileno); los copolímeros que contienen la unidad óxido de etileno u óxido de propileno o alilglicidiléter; los polifosfazenos; las redes reticuladas a base de polietilenglicol reticulado por unos isocianatos; los copolímeros de óxido de etileno y de epíclorohidrina; y las redes obtenidas por policondensación y que llevan unas agrupaciones que permiten la incorporación de grupos reticulables.

45 El compuesto polar aprótico se puede seleccionar 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 compuesto que confiere una conducción iónica es una sal de litio, seleccionada ventajosamente entre  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiR}_F\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ , los bisperfluoroalquilsulfonimidadas de litio, las bis- o trisperfluorosulfonilmetidas de litio.

5 El compuesto que confiere una conducción electrónica se puede seleccionar por ejemplo entre los negros de carbono, los grafitos, las fibras de carbono, los nanohilos de carbono, o los nanotubos de carbono.

10 Un electrodo positivo compuesto se puede elaborar mezclando  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  carbonado o no, un ligante en un disolvente apropiado y eventualmente una sal de litio, extendiendo la mezcla obtenida sobre un disco metálico que sirve de colector (por ejemplo un disco de aluminio), evaporando después el disolvente en caliente bajo atmósfera de nitrógeno. El disolvente se selecciona en función del ligante utilizado. Además, puede elaborarse un electrodo positivo por extrusión de una mezcla de sus constituyentes.

15 Un electrodo así constituido puede ser utilizado en una batería que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito que comprende una sal de litio en solución en un disolvente. El funcionamiento de tal batería está garantizado por la circulación reversible de iones de litio en el electrolito entre los electrodos. Uno de los objetos de la presente invención es una batería en la que el electrolito comprende una sal de litio en solución en un disolvente, caracterizada por que comprende un electrodo positivo que contiene como materia activa el  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  carbonado o no, preparado según el procedimiento de la presente invención.

En una batería, el electrolito comprende al menos una sal de litio en solución en un disolvente. Como ejemplo de sal, se puede citar  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiR}_F\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{R}_F\text{SO}_2)_3$  y  $\text{LiCF}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2$ , representando  $\text{R}_F$  un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o un átomo de flúor.

20 El disolvente del electrolito puede estar constituido por uno o varios compuestos polares apróticos seleccionados entre los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfoamidadas y los nitrilos. El disolvente está constituido preferentemente por al menos dos carbonatos seleccionados entre el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de dimetilo, el carbonato de di-etilo y el carbonato de metilo y de etilo. Una batería que tiene un electrolito con disolvente polar aprótico funciona generalmente en un rango de temperatura de  $-20^\circ\text{C}$  a  $60^\circ\text{C}$ .

25 El disolvente del electrolito puede además ser un polímero solvatante. Como ejemplos de polímeros solvatantes, se pueden citar los poliéteres de estructura lineal, peine o de bloques, que forman o no una red, a base de poli(óxido de etileno); los copolímeros que contienen la unidad óxido de etileno u óxido de propileno o aliglicidiléter; los polifosfazenos; las redes reticuladas a base de polietilenglicol reticulado por unos isocianatos; los copolímeros de oxietileno y de epoclorhidrina tales como se describen en el documento FR-2 770 034; y las redes obtenidas por policondensación y que llevan unos grupos que permitan la incorporación de grupos reticulables. Se pueden citar también los copolímeros de bloques en los que algunos bloques llevan unas funciones que poseen unas propiedades redox. Una batería que tiene un electrolito con disolvente polímero funciona generalmente en un rango de temperatura de  $60^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ .

35 El disolvente del electrolito puede además ser una mezcla de un compuesto líquido aprótico polar seleccionado entre los compuestos polares apróticos citados anteriormente y de un polímero solvatante. Puede comprender del 2 al 98% en volumen de disolvente líquido, según se desee un electrolito plastificado con un bajo contenido en compuesto aprótico polar, o un electrolito gelificado con un contenido elevado en compuesto aprótico polar. Cuando el disolvente polímero del electrolito lleva unas funciones iónicas, la sal de litio es facultativa.

40 El disolvente del electrolito puede también ser una mezcla de un compuesto polar aprótico tal como se ha definido anteriormente o de un polímero solvatante tal como el definido anteriormente, y de 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. Tal polímero no solvatante se puede seleccionar entre los homopolímeros y los copolímeros de acrilonitrilo, los homopolímeros y los copolímeros de fluorovinilideno, y los homopolímeros y los copolímeros de N-vinilpirrolidona. El polímero no solvatante puede ser además un polímero que lleva unos sustituyentes iónicos, y en particular una sal de poliperfluoroéter sulfonato (tal como Nafion<sup>®</sup> citado anteriormente, por ejemplo) o una sal de poliestireno sulfonato.

50 En otro modo de realización, el electrolito de la batería puede ser un sólido conductor inorgánico, seleccionado entre los compuestos designados habitualmente como Lisicon, es decir unas soluciones sólidas  $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$  (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  $\text{LiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PON}$ . Una batería de litio que comprende tal electrolito funciona en un rango muy amplio de temperatura, del orden de  $-20^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ .

55 Por supuesto, el electrolito de una batería puede contener además los aditivos utilizados de manera habitual en este tipo de material, y en particular un plastificante, una carga, otras sales, etc.

El electrodo negativo de la batería puede estar constituido por litio metálico o una aleación de litio que puede ser seleccionada entre las aleaciones  $\beta\text{-LiAl}$ ,  $\gamma\text{-LiAl}$ ,  $\text{Li-Pb}$  (por ejemplo  $\text{Li}_7\text{Pb}_2$ ),  $\text{Li-Cd-Pb}$ ,  $\text{Li-Sn}$ ,  $\text{Li-Sn-Cd}$ ,  $\text{Li-Sn}$  en

diferentes matrices, en particular matrices oxigenadas o matrices metálicas (por ejemplo Cu, Ni, Fe, Fe-C), Li-Al-Mn. La batería es entonces una batería de litio. Cuando el compuesto  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenido por el procedimiento de la invención se utiliza para la elaboración del electrodo positivo, la batería está en estado descargado.

5 El electrodo negativo de la batería puede además estar constituido por un material compuesto que comprende un ligante y un material capaz de insertar de manera reversible unos iones de litio de bajo potencial redox (designado en adelante como material de inserción), siendo dicho material compuesto litiado durante una etapa preliminar. El material de inserción se puede seleccionar entre los materiales carbonados, naturales o de síntesis. Estos materiales carbonados pueden ser, por ejemplo, un coque de petróleo, un grafito, unos bigotes de grafito, una fibra de carbono, microsferas de mesocarbono, (designado habitualmente por meso carbon micro bead), un coque de brea (designado habitualmente por pitch coke), un coque aguja (designado habitualmente por needle coke). El material de inserción se puede seleccionar además entre los óxidos tales como, por ejemplo, Li<sub>x</sub>MoO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Li<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> o entre los sulfuros tales como por ejemplo Li<sub>9</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>6</sub> y LiTiS<sub>2</sub> o entre los oxisulfuros. Se pueden utilizar asimismo unos compuestos que permiten almacenar reversiblemente el litio de bajo potencial, tales como vanadatos amorfos (por ejemplo Li<sub>x</sub>NiVO<sub>4</sub>), los nitruros (por ejemplo Li<sub>2,6-x</sub>Co<sub>0,4</sub>N, Li<sub>2+x</sub>FeN<sub>2</sub>, Li<sub>7+x</sub>MnN<sub>4</sub>), los fosfuros (por ejemplo Li<sub>9-x</sub>VP<sub>4</sub>), los arseniuros (por ejemplo Li<sub>9-x</sub>VAs<sub>4</sub>) y los óxidos con descomposición reversible (por ejemplo CoO, CuO, Cu<sub>2</sub>O). El ligante es un ligante orgánico estable electroquímicamente en el ámbito de funcionamiento del electrodo negativo. A título de ejemplo, se pueden citar los homopolímeros del fluoruro de polivinilideno o un copolímero etileno propileno dieno. Se prefiere particularmente un poli(fluoruro de polivinilideno). Un electrodo compuesto negativo puede ser elaborado introduciendo el compuesto carbonado en una solución del ligante en un disolvente polar aprótico, extendiendo la mezcla obtenida sobre un disco de cobre que sirve de colector, y después evaporando el disolvente en caliente bajo atmósfera de nitrógeno. Cuando el electrodo negativo está constituido por un material de inserción, la batería está denominada de iones litio. Cuando el compuesto  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenido por el procedimiento de la invención se utiliza para la elaboración del electrodo positivo de tal batería, dicha batería está en estado cargado.

25 Una batería que comprende un electrolito sólido puede presentarse en forma de una sucesión de capas constituidas respectivamente por el material del electrodo positivo según la invención y su colector de corriente, el electrolito sólido, y el electrodo negativo y eventualmente su colector de corriente.

30 Una batería que comprende un electrolito líquido puede también presentarse en forma de una sucesión de capas constituidas respectivamente por el material del electrodo positivo según la invención y su colector de corriente, un separador empapado por el electrolito líquido, y el material que constituye el electrodo negativo y eventualmente su colector de corriente.

La presente invención se ilustra más en detalle mediante los ejemplos dados a continuación a los que, no obstante, no está limitada.

#### Ejemplo 1

35 Se añaden a 150 ml de agua, 24,0810 g (0,88 M) de V<sub>2</sub>O<sub>5- $\alpha$</sub> , 4,7916 g (0,44 M) de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 3,5 g de carbono. Después de una agitación en molino de bolas durante 2 horas, se forma una composición de carbono y de precursores de Li y de V. Después, se secó dicha composición durante 2 horas al aire a 90°C, y se la somete a un tratamiento a 420°C durante 15 minutos bajo argón. El producto obtenido se designa a continuación como GliV2O5-420, y contiene el 8% de carbono residual.

#### 40 Ejemplo 2

Se ha aplicado el procedimiento de preparación del ejemplo 1, pero con un tratamiento a 470°C en lugar de a 420°C durante 15 minutos. El compuesto obtenido se designa como GliV2O5-470a, y contiene el 8% de carbono residual.

#### Ejemplo 3

45 Se añadió a 50 ml de agua, 24,0810 g (0,29 M) de V<sub>2</sub>O<sub>5- $\alpha$</sub> , 4,7916 g (0,146 M) de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 1,49 g de carbono. Después de una agitación en un molino de bolas durante 2 horas, se forma una composición de carbono y de precursores de Li y de V. Después, se secó dicha composición durante 2 horas al aire a 90°C, y se sometió a un tratamiento a 470°C durante 15 minutos bajo argón. El producto obtenido se designa a continuación como GliV2O5-470b, y contiene el 1% de carbono residual.

#### Ejemplo 4

50 Se ha aplicado el procedimiento de preparación del ejemplo 3, pero con un tratamiento a 350°C en lugar de a 470°C, durante 30 minutos. El compuesto obtenido se designa como GliV2O5-LIV-350.

#### Ejemplo 5

A 15 ml de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30%, se añadieron 1 g de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,2306 g de LiOH, H<sub>2</sub>O y 0,1453 g de carbono. En unos minutos se forma una composición de carbono y de precursores de Li y de V.

Dicha composición se sometió a un secado a 90°C durante una noche al aire, y después a un tratamiento térmico durante 15 minutos a 420°C bajo argón. El compuesto obtenido se designa como GliV2O5ph-420.

Ejemplo 6 (comparativo)

- 5 Se ha aplicado el procedimiento de preparación del ejemplo 2, pero la trituration se realizó sin adición de agua, y el tratamiento a 470°C se efectuó durante 45 minutos en lugar de 15 minutos. El compuesto obtenido se designa como GliV2O5-BSEC-470, contiene  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\beta$  como impureza.

Ejemplo 7

Análisis por difracción de los rayos X

- 10 En la figura 1 se detallan los diagramas de difracción de los rayos X de los compuestos GliV2O5-420, GliV2O5-470a, GliV2O5-BSEC-470 y el que corresponde a la composición de carbono y de precursores de Li y V formada después de una agitación en un molino de bolas durante 2 horas y un secado durante 2 horas al aire a 90°C, sin la 2ª etapa de tratamiento térmico. Estos diagramas muestran que el compuesto  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  carbonado puede ser obtenido a partir de 15 minutos de recocción a 420°C. Por otro lado, se pone en evidencia que la utilización del agua durante la trituration permite mejorar la reactividad de la composición de carbono y de precursores de Li y de V, puesto que 15 una mezcla en seco da lugar a la aparición de impurezas de tipo  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ (\*) a 470°C incluso después de 45 minutos. Por otra parte, el diagrama de difracción de la composición de carbono y de precursores de Li y de V preparada según el ejemplo 6 comparativo muestra que contiene un hidrato de fórmula laminada  $\text{Li}_{1+a}\text{V}_3\text{O}_8 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  además del carbono (11%).

Ejemplo 8

- 20 Medida de los rendimientos

Los rendimientos electroquímicos del compuesto GliV2O5-470b preparado según el ejemplo 3, y del compuesto GliV2O5-LIV-350 preparado según el ejemplo 4 se ensayaron en batería swagelok de laboratorio del tipo: Li/electrolito líquido (EC+DMC+LiPF<sub>6</sub>)/GliV2O5-470b, que funciona a temperatura ambiente. Para el electrodo positivo, se añadió el 5% en masa de negro de carbono al compuesto de la invención.

- 25 Los resultados obtenidos con el compuesto GliV2O5-470b son detallados en la figura 2. Las condiciones de ciclado corresponden a 0,5 Li en reducción y 0,2 Li en oxidación por grupo formular y por hora. La ventana de potencial era de 3 V a 4 V para los ciclos de 0 a 8, y después de 12 a 40 (zonas I y III). La ventana del potencial era de 3 V a 3,75 V para los ciclos de 9 a 11 (zona II).

- 30 Los resultados obtenidos con el compuesto GliV2O5-LIV-350 son detallados en la figura 3. El ciclado se ha efectuado entre 3,7 V y 2 V con una velocidad de ciclado que corresponde a 0,4 Li por grupo formular y por hora para los 12 primeros ciclos, y después de 0,4 Li por grupo formular y por hora.

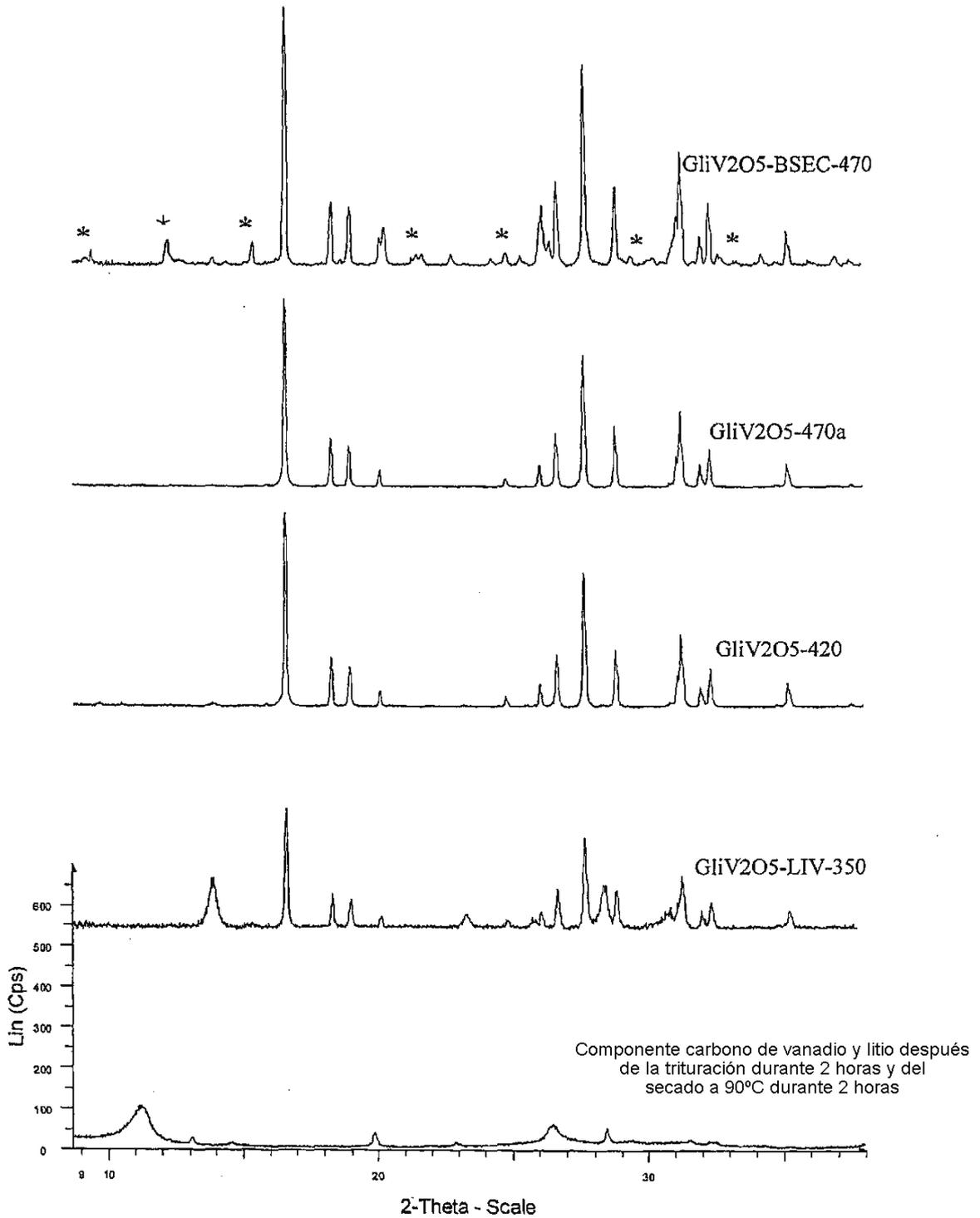
- 35 Las figuras 2 y 3 representan la variación de la capacidad para cada uno de los materiales. Así, se confirma en la figura 2 que a una velocidad de ciclado de 0,5 Li por hora y por unidad formular, el compuesto  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  carbonado (1% de carbono residual) elaborado según la presente invención presenta una capacidad y una resistencia al ciclado similar a la de la técnica anterior (US-6,716,372).

La utilización de un óxido  $\gamma\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$  preparado según el procedimiento de la invención permite por lo tanto unos ahorros de energía sustanciales durante la fabricación del material de electrodo positivo para una batería de litio.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un material constituido por  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  puro o en mezcla íntima con carbono, que consiste en preparar una composición de carbono y de precursores de Li y de V, y en someter dicha composición a un tratamiento térmico, caracterizado por que:
- 5 - la composición se prepara poniendo en contacto el carbono, el  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\alpha$  y un precursor de Li, en cantidades tales que la relación de las concentraciones  $[\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}]$  está comprendida entre 0,95 y 1,05, y el carbono está en exceso de al menos el 25% con respecto a la estequiometría;
- el tratamiento térmico se efectúa en dos etapas: una primera etapa a una temperatura entre 90°C y 150°C durante un tiempo de 1 a 12 horas; una segunda etapa a una temperatura entre 420°C y 500°C, durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 1 hora, bajo atmósfera de nitrógeno o de argón o a vacío.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la primera etapa se efectúa bajo agitación enérgica.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el precursor de Li es LiOH,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , el precursor de vanadio  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\alpha$ , el precursor de litio y el carbono son introducidos en una cantidad de agua tal que se obtiene una suspensión viscosa, y la agitación enérgica se mantiene durante un tiempo de 1 a 2 horas.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que las concentraciones en precursores varían entre 0,5 moles/l y 5 moles/l para  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\alpha$ , entre 0,25 moles/l y 2,5 moles/l para el precursor de litio  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y entre 0,5 moles/l y 5 moles/l para el precursor de litio LiOH,  $\text{H}_2\text{O}$ .
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se añade al medio de reacción una solución acuosa que contiene del 10 al 50% en volumen de peróxido de hidrógeno, la agitación enérgica se mantiene durante 5 minutos y las concentraciones límites utilizables son de 0,05 moles/l a 2 moles/l para  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\alpha$ , y de 0,025 moles/l a 2 moles/l para el precursor de Li.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el precursor de litio se selecciona entre  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , LiOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , LiCl,  $\text{LiNO}_3$ , o una sal de litio de un ácido carboxílico.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la sal de litio se selecciona entre 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, el piruvato de litio.
8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que se prepara una suspensión acuosa de  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\alpha$  y de carbono, y se añade una solución acuosa de peróxido, pudiendo el precursor de litio ser introducido en la suspensión acuosa de  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\alpha$  y de carbono antes de la adición de la solución de peróxido, o después de la adición de la solución de peróxido, es decir durante la formación del gel, y se deja bajo agitación enérgica durante 5 minutos.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que las cantidades respectivas de precursores de Li y de  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\alpha$  en el medio de reacción son tales que  $0,1/z \text{ mol.l}^{-1} < [\text{Li}] < 1/z \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $0,1 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{V}_2\text{O}_5] < 1 \text{ mol.l}^{-1}$ , siendo z el número de átomos de litio por unidad formular del precursor.
- 35

Fig. 1



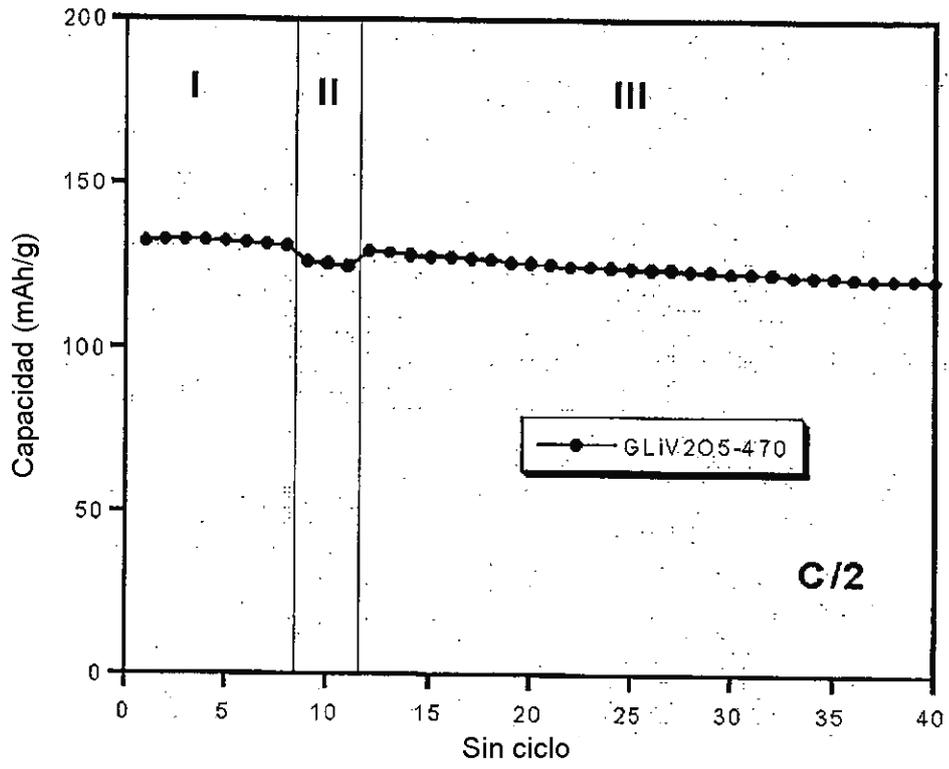


Figura 2

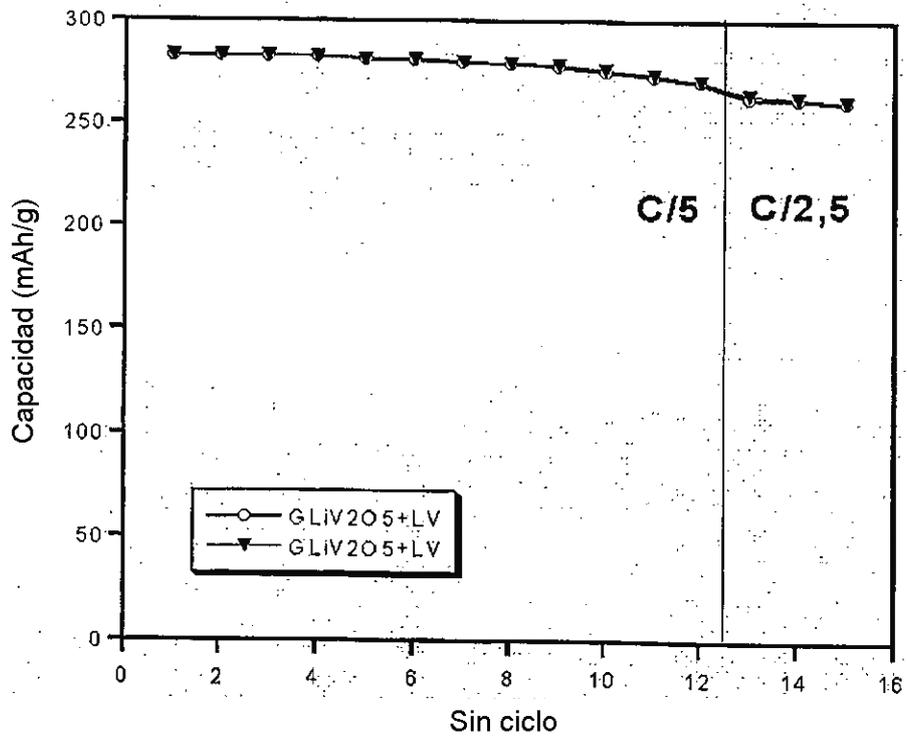


Figura 3