

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 290**

51 Int. Cl.:

H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)
C01B 31/02 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2002 E 02755707 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 1414087**

54 Título: **Procedimiento de producción de materiales de cátodo de batería secundaria y batería secundaria**

30 Prioridad:

31.07.2001 JP 2001231538

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2014

73 Titular/es:

**MITSUI ENGINEERING AND SHIPBUILDING CO,
LTD. (33.3%)
6-4 Tsukiji 5-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8439, JP;
OKADA, SHIGETO (33.3%) y
YAMAKI, JUN-ICHI (33.3%)**

72 Inventor/es:

**HATTA, NAOKI;
OKADA, SHIGETO y
YAMAKI, JUN-ICHI**

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 476 290 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 producción de materiales de cátodo de batería secundaria y batería secundaria.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de materiales de cátodo para baterías secundarias, y también, a baterías secundarias que incorporan los materiales de cátodo en las mismas. De manera más específica, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de materiales de cátodo útiles en las baterías secundarias que usan, por ejemplo, metales alcalinos tales como litio y sodio o sus compuestos como materiales activos y representados, por ejemplo, por baterías de metal de litio, baterías de ión de litio y baterías de polímero de litio, y también, a baterías secundarias que incorporan los materiales de cátodo en las mismas producidas por medio del procedimiento.

Técnica anterior

15 En el material de cátodo usado en una batería secundaria tal como una batería de metal de litio, una batería de ión de litio o una batería de polímero de litio, por ejemplo, un óxido obtenido a partir de un óxido metálico por medio de sustitución parcial de uno o más átomos metálicos en el mismo, un fosfato tal como LiFePO_4 y LiCoPO_4 , o un sulfato tal como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, tiene lugar una reacción redox de electrodo durante el transcurso de la descarga o la carga de manera tal que va acompañada de la formación de impurificaciones/eliminación de impurificaciones de iones de un metal alcalino tal como litio. Recientemente, dichas baterías secundarias están acaparando considerable interés como baterías de gran capacidad. En el cátodo de dichas baterías, no obstante, la velocidad de los iones de metal alcalino que se mueven en el material de electrodo por medio de difusión en fase sólida gobierna la velocidad de reacción del electrodo y, por tanto, generalmente tiene lugar polarización sustancial en la reacción de electrodo durante la carga o descarga, lo que dificulta la carga o descarga con una densidad de corriente relativamente grande. Cuando esta polarización es especialmente pronunciada, la carga o descarga no continua de forma suficiente en condiciones normales de voltaje y densidad de corriente, de manera que se puede usar la batería con una capacidad sustancialmente más pequeña en comparación con la capacidad teórica. Además, generalmente, los 25 óxidos metálicos, fosfatos, sulfatos, sales de oxo-ácidos metálicos y similares, que normalmente se usan de forma común como dichos materiales de cátodo, tienen baja conductividad y, por tanto, también actúan como causa de una mayor polarización en la reacción de electrodo.

30 Para aliviar los problemas descritos anteriormente, resulta eficaz controlar los granos de cristal de cada material de cátodo para que tengan tamaños finos, de manera que los iones de metal alcalino se puedan mover fácilmente hacia adentro y hacia afuera de los granos de cristal. El control de los granos de cristal hasta dichos tamaños finos conduce a una mejora de la conductividad, ya que el área de contacto entre un material que confiere conductividad, comúnmente mezclado con el material del cátodo, tal como negro de carbono, y el cátodo aumenta, y como resultado de ello, se puede reducir la polarización en la reacción del cátodo al tiempo que se llevan a cabo mejoras en la eficacia de voltaje y la capacidad específica de la batería.

35 Recientemente, se han realizado algunos informes sobre intentos llevados a cabo para lograr el objetivo anteriormente descrito. En los intentos llevados a cabo para obtener un material de cátodo con tamaño de grano pequeño, se suprimió el desarrollo cristalino del material del cátodo por medio del uso de materiales de partida de alta reactividad, con el fin de rebajar la temperatura de calcinación y, al mismo tiempo, limitar el tiempo de calcinación tras sintetizar el material del cátodo por medio de calcinación. Por ejemplo, existe un informe que, tras la producción de LiFePO_4 como material de cátodo para una batería secundaria de litio, se usó $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ de alta reactividad como fuente de litio, se llevó a cabo la calcinación en argón durante un tiempo relativamente corto (aproximadamente 24 horas) a 675°C - que es menor que las temperaturas empleadas en la tecnología convencional (generalmente de 800 a 900°C o similares) - para inhibir la sinterización (un aumento del tamaño de grano) del polvo de material del cátodo y como resultado de ello, se obtuvo una gran capacidad de descarga (The 40th Battery Symposium, Informe 3C114 (Preprint, p 349, 1999); The Electrochemical Society de Japón).

50 El documento JP 2001-15111 A no divulga ningún procedimiento para suprimir el desarrollo cristalino de un material de electrodo, sino que divulga un procedimiento para depositar carbono sobre las superficies de granos de un óxido complejo (incluyendo una sal metálica de oxo-ácido tal como un sulfato, un fosfato o un silicato) representada por medio de la fórmula química $\text{A}_m\text{M}_n\text{Z}_z\text{O}_x\text{N}_n\text{F}_f$ en la que A indica un metal alcalino; M indica Fe, Mn, V, Ti, Mo, Nb, W o cualquier otro metal de transición; Z indica S, Se, P, As, Si, Ge, B, Sn o cualquier otro no metal) para elevar la conductividad superficial. Además, se divulga que el uso de dicho material compuesto en los sistemas de electrodo de una batería o similar convierte en estables y uniformes los campos eléctricos alrededor de las interfaces existentes entre los granos del óxido complejo, un material de recogida de corriente (que imparte conductividad) y un electrolito en el curso de una reacción redox de electrodo. Como procedimiento para depositar carbono sobre las superficies de los granos del óxido complejo, la presente publicación propone generar la presencia de un material orgánico, que deposita carbono a través de pirolisis (tal como un polímero, monómero, o compuesto de bajo peso molecular), de manera conjunta o añadir monóxido de carbono y posteriormente someter a pirolisis (la publicación también divulga que el material compuesto del óxido complejo y el carbono que cubre la superficie se pueden obtener haciendo que el material orgánico exista junto con las materias primas para el óxido complejo y

sometiéndolos térmicamente a reacciones de una sola vez en condiciones reductoras). En el documento JP 2001-15111 A, el procedimiento anteriormente descrito realiza una mejora de las conductividades de las superficies de los granos de óxido complejo como se ha mencionado anteriormente, y logra un rendimiento de electrodo elevado tal como una capacidad de descarga elevada, por ejemplo, cuando se forma una batería de polímero de Li con un material compuesto preparado por medio de deposición de carbono sobre las superficies de los granos de un material de cátodo tal como LiFePO_4 .

Con un enfoque que emplea una temperatura más baja y/o un tiempo de calcinación más corto tras sintetizar un material de cátodo por medio de calcinación como el procedimiento descrito en el Informe 3C14 leído en The 40th Battery Symposium (Preprint, p349, 1999), no se lleva a cabo la calcinación de manera suficiente en algunos casos, de manera que no es posible que transcurran los cambios químicos para proporcionar el producto final o pueden quedar productos intermedios en el producto final. Este enfoque, por tanto, tiene un límite como procedimiento para controlar que los granos del material de cátodo tengan tamaños finos.

El procedimiento divulgado en el documento JP 2001-15111 A es eficaz para mejorar la conductividad superficial de un material de electrodo. No obstante, no se hace mención alguna sobre la inhibición del desarrollo cristalino durante la síntesis del material de electrodo, y además, no contiene ninguna divulgación sobre un procedimiento para controlar la deposición de carbono sobre un material de electrodo de manera más ventajosa desde el punto de vista de rendimiento de los electrodos.

El documento EP-A-1049182 se refiere a materiales de electrodo que tienen mayor conductividad superficial y divulga todas las características del preámbulo de la reivindicación 1.

Por los motivos anteriormente descritos, existe un evidente deseo de provisión de un nuevo procedimiento de producción de un material de cátodo para baterías secundarias, que pueda garantizar la síntesis de un material de cátodo deseado a partir de materias primas por medio de calcinación y que también pueda inhibir el desarrollo cristalino de granos primarios del material de cátodo para controlar sus tamaños de grano de manera fina y para impartir excelente conductividad. Existe otro evidente deseo de provisión de una batería secundaria de alto rendimiento con una eficacia de voltaje mejorada y una capacidad específica de la batería por medio del control óptimo de los granos del material de cátodo para que tengan tamaño fino e impartir conductividad para promover los movimientos de los iones de un metal alcalino llevado a cabo por medio de litio entre las partes interiores de los granos del material de cátodo y el electrolito, de manera que se evite la polarización en las reacciones de electrodo y aumente el área de contacto entre el material de cátodo y los materiales que imparte conductividad con el fin de mejorar la conductividad.

Divulgación de la invención

Los problemas anteriores se solucionan por medio de un procedimiento como se define en la reivindicación 1.

Un procedimiento de acuerdo con la presente invención de producción de un material de cátodo para baterías secundarias, que comprende calcinar las materias primas junto con una o más sustancias, que están seleccionadas entre el grupo que consiste en hidrógeno, agua y vapor de agua, y carbono conductor y/o una sustancia, que puede formar carbono conductor por medio de pirolisis, añadida al mismo.

El procedimiento anteriormente descrito hace posible la inhibición del desarrollo cristalino de los granos primarios del material del cátodo y por el contrario el control de los granos de cristal del material de cátodo resultante para que tengan un tamaño fino. Especialmente, la adición de una sustancia capaz de formar carbono conductor por medio de pirolisis hace posible controlar de forma apropiada el estado de deposición del carbono conductor sobre el material del cátodo desde el punto de vista del rendimiento del cátodo, y además, proporciona una conductividad elevada al material del cátodo y rendimientos de electrodo estables. Además, el procedimiento de acuerdo con la presente invención se encuentra libre del problema potencial de que la calcinación de las materias primas resulte insuficiente y de que no transcurran los cambios químicos hasta el producto final, o de que queden productos intermedios en el producto final y, por tanto, se pueda sintetizar de forma segura el material de cátodo deseado a partir de las materias primas por medio de calcinación.

Además, el hidrógeno y/o el agua tienen un gran efecto de inhibición del desarrollo cristalino, así como también un gran efecto de mejora de la deposición de la sustancia, que puede depositar carbono conductor por medio de pirolisis sobre el material del cátodo, y resulta fácil de manipular y además es rentable. Por tanto, el uso de hidrógeno y/o agua es eficaz.

En una realización preferida de la presente invención, la etapa de calcinación comprende una primera etapa que varía desde temperatura ambiente hasta 300 o hasta 450 °C y una segunda etapa que varía desde temperatura ambiente hasta una temperatura en la cual se completa la calcinación, y se añaden una o más sustancias seleccionadas entre el grupo que consiste en hidrógeno, agua y vapor de agua, durante la calcinación en la segunda etapa a temperaturas de 500 °C o mayores. Por medio de calcinación de las materias primas para el material del cátodo a las temperaturas de 500 °C y mayores en la calcinación de segunda etapa que alimenta hidrógeno y/o agua (agua o vapor de agua) como se ha descrito anteriormente, es posible controlar de manera eficaz los granos primarios del material de cátodo resultante para que tengan tamaños finos y además disponer de carbono conductor

depositado sobre los granos del material de cátodo de manera uniforme y estable y además, obtener un rendimiento de electrodo todavía más elevado.

5 En un ejemplo comparativo del procedimiento de acuerdo con la presente invención, se lleva a cabo la calcinación tras haber añadido el carbono conductor a las materias primas antes de la calcinación en la primera etapa. De este modo, se permite el contacto entre las materias primas y el carbono conductor, que se tienen que someter a reacciones en condiciones de calor, durante un largo período de tiempo y, debido a la difusión de los elementos que constituyen el material del cátodo que tienen lugar a través de las reacciones durante el contacto, el material de cátodo penetra en las fronteras de grano de carbono, de manera que se puede formar un material compuesto de 10 carbono-material de cátodo más homogéneo y estable, al tiempo que se evita de manera eficaz la sinterización de los granos de los materiales de electrodo.

En otra realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la presente invención, se lleva a cabo la calcinación en la segunda etapa tras añadir la sustancia, que puede formar carbono conductor por medio de pirolisis, sobre las materias primas que se acaban de someter a calcinación en la primera etapa.

15 Debido a que la mayoría del gas generado por medio de la descomposición de las materias primas en la etapa de calcinación es liberado durante la calcinación en la primera etapa (pre-calcinación), la adición de la sustancia, que puede formar el carbono conductor por medio de pirolisis, a las materias primas que se acaban de someter a calcinación en la primera etapa, hace posible evitar que la sustancia, que puede formar carbono conductor por medio de pirolisis, forme espuma por medio del gas durante la calcinación en la etapa secundaria (calcinación principal). Por tanto, se permite la dispersión de la sustancia, que puede formar carbono conductor por medio de pirolisis, en un estado fundido sobre las superficies del material de cátodo de manera más uniforme, de forma que el carbono pirolítico se pueda depositar de manera más uniforme. Como consecuencia de ello, se proporciona una conductividad superficial incluso mejor al material de cátodo resultante, y los granos del material de cátodo y los revestimientos del carbono conductor se unen de manera firme y estable. Durante esta etapa, cuando se pone en 20 contacto hidrógeno (incluyendo el generado a partir de agua) con la sustancia que se funde y se descompone pirolíticamente por medio de calentamiento, parece que la viscosidad de la sustancia se reduce, presuntamente debido a la reacción de adición de hidrógeno, teniendo lugar la deposición de carbono de manera incluso mejor.

25 En una realización más preferida del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el material de cátodo es un compuesto que incluye un metal alcalino, un metal de transición y oxígeno y se puede sintetizar por medio de calcinación de las materias primas en ausencia de gas de oxígeno (lo que se denomina en lo sucesivo un "compuesto de metal de transición"). 30

35 Cuando se calcinan las materias primas con la adición de una o más sustancias seleccionadas entre el grupo que consiste en hidrógeno, agua y vapor de agua en ausencia de oxígeno gas, se obtienen los granos de cristal del material de cátodo en forma incluso más fina, y especialmente, se puede controlar bien el estado de deposición de la sustancia capaz de formar carbono conductor por medio de pirolisis, desde el punto de vista del rendimiento del cátodo. Además, debido a que el hidrógeno también tiene propiedad reductora, se reducen las impurezas en forma oxidada para dar lugar al material del cátodo diana. Se pueden formar estas impurezas en forma oxidada por medio de oxidación con oxígeno residual que inevitablemente está presente en la calcinación en ausencia de gas de oxígeno o que puede estar presente de forma inherente en las materias primas. Ejemplos de las citadas impurezas en forma oxidada incluyen la impureza en forma oxidada, deficiente en litio de $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$ y el óxido en forma oxidada 40 Fe_2O_3 en el material del cátodo $\text{LiFe}^{2+}\text{PO}_4$. La mezcla de estas impurezas, generalmente conduce a una reducción de la capacidad de descarga de una batería. Por tanto, también es posible evitar que dichas impurezas en forma oxidada se mezclen en el material del cátodo por medio de la acción de hidrógeno que tiene la propiedad reductora. Cuando se añade agua o vapor de agua (en lo sucesivo denominado "agua"), el carbono conductor o la sustancia capaz de formar carbono reactivo por medio de pirolisis y el agua reaccionan uno con otro durante la calcinación para generar hidrógeno, de manera que el agua puede aportar un efecto similar a la denominada reacción de gas de 45 agua.

50 Dependiendo de la selección de una materia prima, el elemento de metal de transición de la materia prima puede tener una valencia más elevada que el elemento de metal de transición del material del cátodo, y en ese caso, únicamente con la etapa de calcinación en ausencia de gas de oxígeno, puede ocurrir que no se proporcione el elemento de metal de transición de la materia prima para que tenga la misma valencia que el elemento de metal de transición en el material de cátodo diana. Incluso en tal caso, la adición de hidrógeno (o el hidrógeno producido directamente a partir de agua) que tiene la propiedad reductora requerida y suficiente para la materia prima posibilita la reducción, de manera suficiente, del material de cátodo resultante, en la medida suficiente según se requiera y, por tanto, se puede obtener el material de cátodo diana.

55 En una realización incluso más preferida del procedimiento de acuerdo con la presente invención, la sustancia que puede formar carbono conductor por medio de pirolisis es betún. El betún forma carbono conductor a través de pirolisis, de manera que puede impartir conductividad al material del cátodo a obtener a través de la calcinación.

Más preferentemente, el betún es una brea de carbón que tiene una temperatura de reblandecimiento dentro de un intervalo de 80 °C a 350 °C y una temperatura de inicio de la pérdida de peso pirolítica dentro del intervalo de 350 °C

a 450 °C y es capaz de depositar carbono conductor por medio de pirolisis y calcinación a una temperatura de 500 °C a 800 °C. La brea de carbón que tiene dichas propiedades como se ha descrito anteriormente, es muy comercial, se funde y se dispersa de manera uniforme sobre las superficies de los granos de materia prima durante la calcinación, y después de la pirolisis, se convierte en un depósito de carbono que exhibe elevada conductividad. Por tanto, la brea de carbón es, una sustancia que tiene propiedades excelentes como sustancia capaz de formar carbono conductor. Además, la adición de hidrógeno en la etapa, durante la cual se funde la brea de carbón y se piroliza por medio de calentamiento, hace posible el depósito de carbono conductor sobre los granos de material de cátodo resultante de una forma todavía mejor, desde el punto de vista de rendimiento del cátodo.

En una realización todavía más preferida del procedimiento de acuerdo con la presente invención, la sustancia que puede formar carbono conductor por medio de pirolisis es un sacárido. De forma simultánea, el uso del sacárido proporciona un efecto inhibitor del desarrollo cristalino y un efecto que confiere conductividad térmica mejorada. Se supone que el sacárido no solo forma carbono conductor a través de pirolisis e imparte conductividad al material de cátodo, sino que también tiene un efecto inhibitor del crecimiento cristalino debido a una intensa interacción de muchos grupos hidroxilo, que están presentes en el sacárido, con las materias primas y las superficies de los granos resultantes del material de cátodo. Más preferentemente, el sacárido experimenta descomposición en un intervalo de temperatura de 250 °C y superior pero menor de 500 °C, adopta una forma al menos parcialmente condensada una vez durante el transcurso del calentamiento desde 150 °C hasta la descomposición, y además, forma carbono conductor por medio de pirolisis y calcinación en un intervalo de temperatura desde 500 °C y superior pero no mayor de 800 °C. De forma apropiada, el sacárido que tiene dichas propiedades específicas se reviste sobre las superficies de los granos de material de cátodo debido a la fusión durante las reacciones que tienen lugar en condiciones de calentamiento, de forma que se puede depositar de manera apropiada carbono conductor sobre las superficies de los granos de material de cátodo producidos tras la pirolisis. Como se ha descrito anteriormente, durante esta etapa se inhibe el crecimiento cristalino. Por tanto, el sacárido que tienen las propiedades específicas anteriormente descritas, exhibe un efecto inhibitor del crecimiento cristalino y un efecto que imparte conductividad excelentes. Además, la adición de hidrógeno en esta etapa, en la cual se provoca la fusión y la descomposición térmica del sacárido por medio de calentamiento, permite que el carbono conductor se deposite sobre los granos de material de cátodo resultante de una forma todavía mejor desde el punto de vista de rendimiento del cátodo.

En una realización todavía más preferida del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el material de cátodo es una sustancia representada por medio de la fórmula de $M_{(1)a}M_{(2)x}A_yO_z$, en la que $M_{(1)}$ representa Li o Na; $M_{(2)}$ representa Fe (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), V (II) o Cu (II); A representa P ó S; a significa un número seleccionado de 0 a 3; x significa un número seleccionado de 1 a 2; y significa un número seleccionado entre 1 y 3; y z significa un número seleccionado de 4 a 12, o uno de sus complejos, y en una realización especialmente preferida, el material de cátodo es una sustancia representada por medio de una fórmula de Li_qFePO_4 , Li_qCoPO_4 o Li_qMnO_4 , en las que q significa un número seleccionado entre 0 y 1, o uno de sus complejos.

Para dicho material de cátodo, es posible usar como materia prima un compuesto que contenga un elemento de transición que tenga la misma valencia que el material de cátodo diana, y se puede sintetizar el material de cátodo diana a partir de la materia prima por medio de calcinación en condiciones de ausencia de oxígeno (por ejemplo, en un gas inerte). Por tanto, incluso cuando se añade gas de hidrógeno que tiene propiedad reductora o similar durante la calcinación, es posible evitar que el gas se consuma y se quemé de forma completa, y se puede controlar la calcinación de forma estable sin ningún aumento significativo de la temperatura localizada. Además, especialmente en el caso de dicho sistema de material de cátodo, la valencia del elemento metálico central (tal como, Fe, Co, Mn, Ni, V, Cu o similar) es menos susceptible de reducción adicional por medio de la propiedad reductora de hidrógeno o similar, de manera que las impurezas (por ejemplo, el estado metálico) apenas se forman en el material de cátodo.

La batería secundaria de acuerdo con la presente invención tiene como uno de sus elementos el material de cátodo producido por medio del procedimiento de acuerdo con la presente invención. En la batería secundaria que hace uso del material de cátodo producido por medio del procedimiento de acuerdo con la presente invención, los granos de cristal de los materiales de cátodo se mantienen finos de manera que, cuando se somete el material de cátodo o oxidación electroquímica/ reducción acompañada de eliminación de impurezas/ formación de iones metálicos alcalinos llevada a cabo por medio de iones de litio en la interfaz entre el material de cátodo y el electrolito, el material de cátodo tiene un gran área superficial y los iones metálicos alcalinos se pueden mover fácilmente a través de las interfaces entre los interiores de los granos de material de cátodo y el electrolito. Por consiguiente, se evita la polarización en las reacciones de electrodo. Además, el contacto entre el material que imparte conductividad comúnmente mezclado en el material de cátodo, tal como negro de carbono, y el material de cátodo se mejora sustancialmente, de forma que se mejora la conductividad. Por tanto, la batería secundaria presenta un elevado coeficiente de utilización del material de cátodo como material activo, tiene resistencia celular pequeña y tiene una eficacia de voltaje y una capa de descarga específica de batería notablemente mejoradas.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama esquemático simplificado útil para describir el comportamiento de carga/descarga de una batería secundaria. La Fig. 2 es un diagrama gráfico que muestra las características de carga/descarga de una batería secundaria de tipo moneda obtenida en el Ejemplo 1. La Fig. 3 es un diagrama gráfico que muestra las características de carga/descarga de una batería secundaria de tipo moneda obtenida en el Ejemplo Comparativo 1.

La Fig. 4 es un diagrama gráfico que muestra las características de carga/descarga de una batería secundaria de tipo moneada obtenida en el Ejemplo 5. La Fig. 5 es un diagrama gráfico que muestra las características de carga/descarga de una batería secundaria de tipo moneda obtenida en el Ejemplo Comparativo 3. La Fig. 6 es un diagrama gráfico que muestra las características de carga/descarga de una batería secundaria de tipo moneda obtenida en el Ejemplo 10. La Fig. 7 es un diagrama gráfico que muestra las características de carga/descarga de una batería secundaria de tipo moneda en el Ejemplo 11.

Mejores modos de llevar a cabo la invención

El procedimiento de acuerdo con la invención de producción de el material de cátodo de batería secundaria se lleva a la práctica por medio de calcinación de las materias primas con una o más sustancias, que se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, agua y vapor de agua y carbono conductor y/o una sustancia capaz de formar carbono conductor por medio de pirólisis (en lo sucesivo denominada "precursor de carbono conductor"), añadida a las mismas.

El término "añadir" hidrógeno o vapor de agua, que es gas, tal y como se usa en el presente documento, incluye llevar a cabo la calcinación de las materias primas en presencia de un gas tal como hidrógeno (en otras palabras, en atmósfera de hidrógeno).

< Material de Cátodo >

Se prefiere como material de cátodo en la presente invención un compuesto que contenga un metal alcalino, un metal de transición y oxígeno y se puede sintetizar por medio de calcinación de las materias primas en ausencia de gas de oxígeno. Más específicamente, ejemplos de material de cátodo incluyen las sustancias representadas por medio de la fórmula $M_{(1)a}M_{(2)x}A_yO_z$, en la que $M_{(1)}$ representa Li o Na; $M_{(2)}$ representa Fe (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), V (II) o Cu (II); A representa P ó S; a significa un número seleccionado de 0 a 3; x significa un número seleccionado de 1 a 2; y significa un número seleccionado entre 1 y 3; y z significa un número seleccionado de 4 a 12, o uno de sus complejos. El número romano "(II)", "(III)" o similar, tal y como se usa en el presente documento, indica una valencia de un elemento de metal de transición M(s), mientras que x, y y z significan valores que satisfacen la condición neutra estequiométrica (eléctrica) del material. Debe apreciarse que $M_{(2)}$ incluye combinaciones plurales de elementos metálicos de transición que tienen la misma valencia entre los ejemplificados anteriormente (por ejemplo, los que contienen Fe (II) Co(II) o Fe(II)Mn(II) como $M_{(2)}$). En este caso, el número total de moles de Fe(II) y Co(II) o de Fe (II) y Mn(II) está en una proporción de x moles frente a 1 mol de Li (en el caso en el que $M_{(1)}$ es Li y es 1)].

Se puede sintetizar cada una de las sustancias de forma general a partir de sus materias primas por medio de calcinación en ausencia de gas de oxígeno (específicamente, por ejemplo, en una atmósfera de gas inerte tal como argón, nitrógeno o helio) y, cuando su estructura de entorno cristalino (que generalmente es de tipo espinela, de tipo olivino, de tipo NASICON o similar) no experimenta ningún cambio sustancial cuando se somete a oxidación-reducción electroquímica, la sustancia se puede usar como material de cátodo para las baterías secundarias de metal alcalino que se pueden cargar y descargar de forma repetida. Como material de cátodo, la sustancia, en su propio estado, está en un estado que corresponde a un estado descargado, y por medio de oxidación electroquímica en su interfase con un electrolito, el elemento de metal central $M_{(2)}$ se oxida con eliminación de impurezas del metal alcalino $M_{(1)}$ de manera que la sustancia adopta un estado cargado. Cuando se somete a reducción electroquímica a partir del estado cargado, el elemento $M_{(2)}$ de metal central se reduce con re-formación de impurezas del metal alcalino $M_{(1)}$, de manera que la sustancia vuelve al estado inicial, es decir, al estado descargado.

Ejemplos preferidos del material de cátodo incluyen las sustancias representadas por medio de las fórmulas Li_qFePO_4 , Li_qCoPO_4 o Li_qMnO_4 , en las que q significa un número seleccionado entre 0 y 1, respectivamente, y uno de sus complejos, y se prefiere especialmente la sustancia representada por medio de la fórmula Li_qFePO_4 en la que q tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente. Estas sustancias se pueden sintetizar cada una a partir de sus materias primas por medio de calcinación a una temperatura de aproximadamente 900 °C o menor en ausencia de gas de oxígeno, y se pueden usar de forma apropiada como material de cátodo para las baterías secundarias de litio tal como, por ejemplo, baterías de litio, baterías de ión de litio y baterías de polímero de litio.

<Materias primas>

Como materias primas para cada material de cátodo, se puede usar un compuesto (compuesto de metal de transición) que contenga al menos un metal alcalino, el metal de transición y oxígeno o una combinación de una pluralidad de dichos compuestos. Generalmente, el elemento de metal de transición de la materia prima, de forma original, tiene la misma valencia que el elemento de metal de transición en el material de cátodo o, durante la etapa en la cual se calcinan las materias primas en ausencia de gas de oxígeno a una temperatura de calcinación predeterminada durante un tiempo predeterminado, se reduce el metal de transición para que tenga la misma valencia que el elemento de metal de transición en el material de cátodo. La calcinación de las materias primas con hidrógeno o similar añadido a las mismas en esta etapa posibilita la obtención de granos de cristal finos en el material de cátodo.

Ejemplos más específicos de las materias primas para el material de cátodo, que se usan como materias primas para la introducción de metales alcalinos, incluyen hidróxidos tales como LiOH y NaOH; carbonatos o

hidrogenocarbonatos tales como Li_2CO_3 , Na_2CO_3 y NaHCO_3 ; haluros que incluyen cloruros tales como LiCl y NaCl ; nitratos tales como LiNO_3 y NaNO_3 ; y además, dichos compuestos volátiles aptos para descomposición (tales como sales de ácido orgánicas) ya que permiten que únicamente los metales alcalinos permanezcan en los materiales de cátodo diana. Cuando el material de cátodo diana es un fosfato, se puede usar un fosfato o hidrogenofosfato tal como Li_3PO_4 , Li_2HPO_4 , LiH_2PO_3 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 o NaH_2PO_4 y, cuando el material de cátodo diana es un sulfato, se puede usar un sulfato o hidrogenosulfato tal como Li_2SO_4 , LiHSO_4 , Na_2SO_4 o NaHSO_4 .

Los ejemplos de materia prima que se puede usar para introducir un metal de transición tal como Fe, Co, Mn o V, incluyen hidróxidos, carbonatos e hidrogenocarbonatos, haluros tales como cloruros, nitratos y además, tal como compuestos volátiles aptos para descomposición ya que permiten que únicamente los metales de transición permanezcan en los materiales de cátodo diana (por ejemplo, sales de óxidos orgánicas tales como oxalatos y acetatos, y se pueden usar complejos orgánicos tales como complejos de acetilacetona y complejos de metaloceno). Cuando el material de cátodo diana es un fosfato, se puede usar un fosfato o un hidrogenofosfato y, cuando el material de cátodo es un sulfato, se puede usar un sulfato o hidrogenosulfato, o se puede usar una sal doble de dicha sal de oxi-ácido de metal de transición con amonio o similar.

Cuando el material de cátodo diana es un fosfato, se puede usar anhídrido de ácido fosfórico P_2O_5 , ácido fosfórico H_3PO_4 , o el citado fosfato o hidrogenofosfato apto para descomposición (por ejemplo, una sal de amonio tal como $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ o $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) ya que permite que únicamente el ión fosfato permanezca en el material de cátodo diana y, cuando el material de cátodo diana es un sulfato, también se puede usar ácido sulfúrico H_2SO_4 o dicho sulfato o hidrogenosulfato volátil apto para descomposición (por ejemplo, una sal de amonio tal como NH_4HSO_4 o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ya que permite que únicamente el ión sulfato permanezca en el material de cátodo diana.

Cuando estas materias primas contienen cualquier elemento o material que no resulta preferido que permanezca en el material de cátodo diana, se requiere que el elemento o material se descomponga o se evapore durante la calcinación. Además, cuando el producto diana es, por ejemplo, un fosfato, obviamente no se debería usar ninguna sal de oxo-ácido no volátil diferente de los iones fosfato o similar como materia prima. Estas materias primas se pueden usar en forma de hidratos (por ejemplo, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y similar), pero se omite la referencia a dichos hidratos en la siguiente descripción.

Se pueden someter las materias primas para el material de cátodo a dicho procesado en forma de pulverización, mezcla con cada uno (incluyendo carbono conductor que se puede añadir en algunos casos) y amasado, según sea necesario antes de la calcinación. Además, cuando se lleva a cabo la calcinación en dos etapas y se añade un precursor de carbono conductor (que es una sustancia capaz de formar carbono conductor por medio de pirolisis) tras la calcinación en la primera etapa, también se pueden someter las materias primas a dicho procesado en forma de pulverización, mezcla, amasado y similares.

Cuando se calcinan las materias primas anteriormente descritas en presencia de hidrógeno o similar, no surge ningún problema en general. No obstante, debe prestarse atención a la selección y combinación de las materias primas para evitar que reaccionen de forma rápida unas con otras en una etapa temprana de la calcinación, de manera que se produzca el fallo a la hora de obtener el material de cátodo diana o que tenga como resultado la formación de impurezas.

<Suministro de hidrógeno o similar>

En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, se calcinan las materias primas al tiempo que se alimenta de forma continua una cantidad predeterminada de hidrógeno o agua (agua, vapor de agua o similar) junto con un gas inerte en el interior de un horno. Se añade hidrógeno o agua, por ejemplo, durante todo el período de la etapa de calcinación, o especialmente a temperaturas que varían desde una temperatura de 500 °C o menor hasta una temperatura en la cual se completa la etapa de calcinación, preferentemente temperaturas que varían desde una temperatura de 400 °C o menor hasta una temperatura en la cual se completa la calcinación, y más preferentemente a temperaturas de calcinación que varían desde una temperatura de 300 °C o menor hasta una temperatura a la cual se completa la calcinación.

Cuando se usa hidrógeno que está en forma de gas, se puede alimentar hidrógeno en una cantidad necesaria y suficiente escogiendo el intervalo de temperatura apropiada y el periodo de alimentación en la etapa de calcinación que varía de 300 a 900 °C como se emplea generalmente, aunque el intervalo de temperatura varía dependiendo del material de cátodo diana. Por tanto, es posible inducir eficazmente la adición a átomos de oxígeno sobre las superficies del material de cátodo, desoxigenación a partir de las superficies, reducción del material de cátodo y similar.

En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, es preferible añadir hidrógeno en un intervalo de temperatura desde al menos 500 °C y más tras la calcinación. Por ejemplo, es preferible añadir hidrógeno en un intervalo de temperatura desde una temperatura de 500 °C o menos hasta una temperatura en la cual se completa la calcinación. Más preferentemente, se puede añadir hidrógeno en un intervalo de temperatura desde una temperatura de 400 °C o menos hasta la temperatura a la cual se completa la calcinación, y de manera deseable un intervalo de temperatura desde una temperatura de 300 °C o menos hasta la temperatura a la cual se completa la

calcinación. En este intervalo, presumiblemente tiene lugar la inhibición del crecimiento cristalino de manera eficaz por motivos que se describirán posteriormente en el presente documento. Se puede fijar la concentración volumétrica de hidrógeno en la atmósfera en el intervalo de temperatura anteriormente descrito en un valor de un 0,1 % o más pero de un 20 % o menos, preferentemente en un 1 % o más pero un 10 % o menos. Esta concentración de hidrógeno hace posible controlar de forma adecuada el crecimiento cristalino del material de cátodo que comprende el compuesto de metal de transición.

Los estudios de los presentes inventores han descubierto que, cuando se calcinan las materias primas para el material de cátodo en ausencia de gas de oxígeno al tiempo que se alimenta hidrógeno y/o agua, tiene lugar un ligero desorden en la cristalinidad de los granos de material de cátodo resultante, dando lugar a la formación de granos primarios con tamaños de grano todavía más pequeños. Concretamente, se ha demostrado que el hidrógeno o el agua funcionan como inhibidor eficaz del crecimiento cristalino. Este mecanismo no se ha aclarado todavía, pero se puede considerar que, sobre las superficies en crecimiento de los granos de cristal de material de cátodo sintetizados y que crecen a partir de las materias primas durante la calcinación, los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de oxígeno superficiales para formar grupos hidroxilo o moléculas de agua formadas a partir de dichos grupos hidroxilo se vuelven a separar para crear un desorden o discordancia en la estructura de la superficie del cristal y además, para inhibir el crecimiento de los granos.

El agua tiene un efecto inhibidor del crecimiento cristalino similar al de hidrógeno. El motivo no se ha aclarado aún, pero presumiblemente, como en el caso en el que se añade gas de hidrógeno, las moléculas de agua pueden cortar los enlaces de oxígeno metal sobre las superficies de las materias primas y el material de cátodo, o las moléculas de agua se pueden depositar sobre la superficie para formar grupos hidroxilo, y además, para retrasar el crecimiento cristalino. Además, cuando el vapor de agua entra en contacto con el carbono conductor o una sustancia capaz de formar carbono conductor por medio de pirolisis a temperatura elevada (aproximadamente 500 °C o más), se generan hidrógeno y monóxido de carbono a través de la denominada reacción de gas de agua, y el hidrógeno generado también proporciona el efecto reductor y el efecto de inhibición del crecimiento cristalino. Concretamente, la alimentación continua de agua posibilita la generación de forma continua de una cantidad mayor de hidrógeno sin fallo por medio de la reacción de gas de agua incluso en un intervalo de temperatura elevado de 500 °C y más, y por tanto, la exhibición del efecto de inhibición del crecimiento cristalino y el efecto reductor en sus alcances máximos.

Como procedimiento de adición de agua, se puede alimentar el agua por medio de pulverización en el interior de un horno, preferentemente por medio de pre-vaporización de la misma y alimentación en forma de vapor de agua. El intervalo de temperatura de alimentación y la cantidad de alimentación de agua se pueden fijar como en el caso de hidrógeno. Concretamente, es preferible alimentar agua en un intervalo de temperatura desde una temperatura de al menos 500 °C o más hasta la temperatura a la cual se completa la calcinación, tras la calcinación. Tras la calcinación, se puede añadir agua, por ejemplo, en un intervalo de temperatura de 500 °C o menos hasta la temperatura a la cual se completa la calcinación, más preferentemente en un intervalo de temperatura desde una temperatura de 400 °C o menos hasta la temperatura a la cual se completa la calcinación, de manera deseable en un intervalo de temperatura de aproximadamente 300 °C hasta la temperatura a la cual se completa la calcinación.

Presumiblemente, la inhibición del crecimiento cristalino puede ocurrir de manera eficaz debido a que la formación de grupos hidroxilo tiene lugar de forma sencilla en el intervalo de temperatura anterior (ya que la adición de hidrógeno generado a través de la reacción de gas de agua sobre el elemento superficial del compuesto de metal de transición tiene lugar especialmente a temperaturas de 500 °C o más). Se puede fijar la concentración volumétrica de vapor de agua en la atmósfera en aproximadamente un 0,1 % o más pero un 20 % o menos en el intervalo de temperatura anteriormente descrito, y más preferentemente en aproximadamente un 1 % o más pero un 10 % o menos. A esta concentración de vapor de agua, el crecimiento cristalino del material de cátodo se puede inhibir de forma apropiada.

<Carbono conductor>

Ejemplos de carbono conductor para su uso en la presente invención incluyen carbono grafitico y carbono amorfo. Debe apreciarse que el carbono grafitico y el carbono amorfo incluyen el denominado negro de humo y negro de carbono.

<Precursor de carbono conductor> (sustancia capaz de formar carbono conductor por medio de pirolisis)

Ejemplos de precursor de carbono conductor incluyen betún (incluyendo el denominado asfalto y breas disponibles a partir de lodos de carbón o de petróleo), sacáridos, copolímero de estireno-divinilbenceno, resinas de ABS, resina de fenol, otros polímeros reticulados que contienen grupos aromáticos. Entre estos, se prefiere betún (especialmente el refinado, denominado brea de carbón) y sacáridos. Estos alquitranes y sacáridos forman carbono conductor por medio de pirolisis para impartir conductividad al material de cátodo. En particular, la brea de carbón refinada es muy rentable, se funde y se dispersa uniformemente sobre las superficies de los granos de materia prima durante la calcinación, y tras la calcinación a temperatura relativamente baja (de 650 °C a 800 °C) tras la etapa de pirolisis, se convierte en depósitos de carbono que exhiben elevada conductividad. En el caso de un sacárido, un gran número de grupos hidroxilo presentes en el sacárido reaccionan de forma activa con las materias primas y las superficies de los granos de material de cátodo resultante y de este modo, también tienen un efecto inhibidor del crecimiento

cristalino, de manera que el uso del sacárido puede proporcionar un efecto inhibitor de crecimiento cristalino y un efecto que confiere conductividad todavía mejores.

De manera apropiada, se puede usar como brea de carbón refinada, una que tenga un punto de reblandecimiento dentro del intervalo de 80 °C a 350 °C y una temperatura de inicio de pérdida de peso pirolítica dentro del intervalo de 350 °C a 450 °C y capaz de formar carbono conductor por medio de pirolisis y calcinación a temperaturas de 500 °C a 800 °C. Con el fin de elevar el rendimiento del cátodo, se prefiere más brea de carbón cuyo punto de reblandecimiento se encuentra dentro del intervalo de 200 °C a 300 °C. No es necesario decir que las impurezas presentes en la brea de carbón refinada no deberían afectar de manera negativa al rendimiento del cátodo, y que se prefiere de forma particular brea de carbón refinada que tiene un contenido de cenizas no mayor que 5000 ppm.

Se prefiere de forma particular como sacárido uno que se descomponga en un intervalo de temperatura de no menos de 250 °C pero menos de 500 °C, adopte una forma al menos parcialmente fundida una vez durante el transcurso del calentamiento desde 150 °C hasta el intervalo de temperatura anteriormente descrito, y además, forme carbono conductor por medio de pirolisis y calcinación desde 500 °C o más hasta 800 °C o menos, debido a que se provoca la fusión del sacárido que tiene dichas propiedades específicas de manera apropiada sobre las superficies de los granos de material de cátodo que resultan de la reacción en condiciones de calentamiento, de manera que se deposita carbono conductor de forma apropiada sobre la superficie de los granos de material de cátodo formados tras la pirolisis y se inhibe el crecimiento cristalino durante esta etapa como se ha descrito anteriormente. Con el fin de proporcionar buena conductividad, preferentemente se puede fijar la temperatura de pirolisis dentro de un intervalo de 570 °C o más pero 850 °C o menos, más preferentemente dentro de un intervalo de 650 °C o más pero 800 °C o menos, aunque depende del tipo del material de cátodo. Además, de manera deseable, el material de sacárido anteriormente descrito puede formar por medio de calcinación al menos un 15 % en peso, preferentemente un 20 % en peso o más de carbono conductor basado en el peso seco del sacárido antes de la calcinación, debido a que se puede facilitar el control cuantitativo del carbono conductor resultante. Ejemplos del sacárido que tiene dichas propiedades incluyen oligosacáridos tales como dextrina; y sacáridos de alto peso molecular tales como almidones solubles y almidones poco reticulados que tienden a fundir tras calentamiento (por ejemplo, almidones que contienen un 50 % o más de amilosa).

<Adición y calcinación de precursor de carbono conductor o similares>

Se añade el carbono conductor o el precursor de carbono conductor tipificado por medio de brea de carbón refinada, un sacárido o similar y se mezcla con las materias primas (con el producto intermedio presente en las mismas) durante un tiempo adecuado. Tras la adición, se pueden llevar a cabo las operaciones para una mezcla suficiente del carbono conductor o del precursor de carbono conductor con las materias primas, por ejemplo, pulverización y amasado, según sea necesario.

El carbono conductor o el precursor de carbono conductor se pueden añadir de manera que la concentración en peso del carbono conductor en el material de cátodo resultante se encuentre dentro de un intervalo de 0,1 % o más pero 10 % o menos, preferentemente dentro de un intervalo de un 0,5 % o más pero un 7 % o menos, más preferentemente dentro de un intervalo de un 1 % o más pero 5 % o menos.

Se puede llevar a cabo la calcinación, por medio de la selección de un intervalo de temperatura apropiado y un tiempo de calcinación en la etapa de calcinación que se emplea de forma general que varía de 300 °C a 900 °C, aunque las condiciones de calcinación varían dependiendo del material de cátodo diana. Además, la calcinación se lleva a cabo preferentemente en ausencia de gas de oxígeno para evitar la formación de impurezas en forma oxidada y también, para favorecer la reducción de cualesquiera impurezas restantes en forma oxidada.

Aunque se puede llevar a cabo la calcinación únicamente por medio de una etapa simple que consiste en el calentamiento y su posterior retención de temperatura en serie, es preferible llevar a cabo la calcinación dividiéndola en dos etapas, es decir, una etapa de calcinación en un intervalo de temperatura bajo (generalmente en un intervalo de temperatura desde temperatura ambiente hasta un valor desde 300 a 450 °C; que posteriormente se denomina en el presente documento "pre-calcinación") como primera etapa y una etapa de calcinación en un intervalo de temperatura elevado (generalmente en un intervalo desde temperatura ambiente hasta la temperatura a la cual se completa la calcinación (de alrededor de 500 hasta 800 °C); que se puede denominar posteriormente en el presente documento como "calcinación principal") como segunda etapa. En este caso, la mezcla de carbono conductor o precursor de carbono conductor durante un tiempo que se describe a continuación puede proporcionar el cátodo resultante con un rendimiento todavía mejor.

En la pre-calcinación, se calientan las materias primas para el material de cátodo con el fin de hacerlas reaccionar para que formen un intermedio hasta el material de cátodo final. En muchos casos, esta reacción viene acompañada de la producción de gas pirolítico. Como temperatura a la cual se debe terminar la pre-calcinación, se selecciona una temperatura tal que la mayoría del gas resultante se haya liberado pero que la reacción en el interior del material de cátodo como producto final no haya transcurrido de forma completa (en otras palabras, una temperatura a la cual exista todavía oportunidad para que los elementos constituyentes en el material de cátodo experimenten re-difusión y distribución uniforme en la segunda etapa, es decir, la calcinación principal en el intervalo de temperatura elevada).

En la calcinación principal tras la pre-calcinación, se eleva la temperatura y se mantiene en un intervalo de temperatura tal que tenga lugar la re-difusión y la distribución uniforme de los elementos constituyentes, se complete la reacción en el material de cátodo, y además, se pueda evitar el crecimiento cristalino por medio de sinterización o similar tanto como sea posible.

5 En el caso de adición de carbono que ya tiene conductividad y no experimenta más ninguna pérdida de peso sustancial o cambio en la forma o que ya no provoca más ninguna producción de gas sustancial por medio de calentamiento (carbono conductor; por ejemplo, carbono grafitico o carbono amorfo tal como negro de humo o negro de carbono), es preferible que se mezcle una cantidad predeterminada de dicho carbono con las materias primas antes de la pre-calcinación y se comience la serie de etapas de calcinación desde la pre-calcinación. Esto ofrece la
10 posibilidad de mantener el contacto de las materias primas y el carbono conductor durante un tiempo prolongado durante la reacción en condiciones de calor, y durante este tiempo de contacto, se permite la difusión de los elementos constituyentes del material de cátodo que resulta de la reacción, para que el material de cátodo penetre en las fronteras de grano del carbono conductor con el fin de formar un material compuesto de carbono-material de cátodo más homogéneo y estable y también, para evitar de forma eficaz la co-sinterización de los granos de material de cátodo.
15

Cuando se usa un precursor de carbono conductor, especialmente brea de carbón o sacáridos que se funden por medio de calentamiento, resulta más preferido proporcionar un material de cátodo de alto rendimiento para llevar a cabo la calcinación principal tras la adición del mismo a las materias primas pre-calcinadas (que se han convertido en la forma de un producto intermedio, habiéndose completado en su mayoría la producción de gas a partir de las
20 materias primas). Esto significa incluir la etapa adicional del precursor de carbono conductor hasta las materias primas entre la pre-calcinación y la calcinación principal en la etapa de calcinación.

Esto hace posible evitar la formación de espuma del precursor de carbono conductor, tal como brea de carbón o sacárido, que experimenta fusión y pirolisis por medio de calentamiento, debida al gas desprendido a partir de las materias primas, de manera que se permite la dispersión uniforme del precursor de carbono sobre la superficie del
25 material de cátodo y se permite la deposición del carbono pirolítico de manera todavía más uniforme.

Esto se atribuye al siguiente motivo. La mayoría del gas producido a partir de la descomposición de las materias primas se libera por medio de la pre-calcinación, de manera que no tiene lugar sustancialmente producción de gas durante la calcinación principal, y la adición del precursor de carbono conductor en un tiempo tras la pre-calcinación permite la deposición uniforme del carbono conductor. Como resultado de ello, se proporciona una conductividad
30 superficial incluso mejor al material de cátodo resultante, y los granos del material de cátodo y los revestimientos del carbono conductor se unen de manera firme y estable. Si, por el contrario, se añade el precursor de carbono conductor a las materias primas antes de la pre-calcinación, se desprende el gas de forma activa a partir de la materia prima en la pre-calcinación de manera que el precursor de carbono conductor, que se encuentre en estado fundido y que aún no se haya pirolizado de forma completa, experimenta la formación de espuma y no se puede depositar de manera uniforme.
35

Cuando se lleva a cabo la calcinación por medio de la adición de un precursor de carbono conductor a las materias primas antes de su calcinación [en el procedimiento en el que la calcinación se lleva a cabo en dos etapas, a las materias primas antes de la calcinación en la primera etapa o a las materias primas tras la calcinación en la primera
40 etapa (el intermedio)], la adición de hidrógeno (incluyendo el producido a partir de la reacción de agua con el precursor de carbono conductor tal como brea de carbón o un sacárido) permite que el carbono se deposite uniformemente sobre el material de cátodo resultante. Este mecanismo aún no se ha aclarado, pero la adición de hidrógeno al precursor de carbono conductor en un estado fundido se supone que es eficaz para rebajar su viscosidad y permitir que el carbono conductor se deposite uniformemente sobre los granos del material de cátodo.

Cuando se usa brea de carbón refinada - que tiene un punto de reblandecimiento dentro del intervalo de 80 °C a 350 °C y una temperatura de inicio de pérdida de peso pirolítica dentro del intervalo de 350 °C a 450 °C y forma carbono conductor por medio de pirolisis a temperaturas desde 500 °C o más hasta 800 °C o menos - como precursor
45 ilustrativo de carbono conductor, la acción del hidrógeno (incluyendo el que se forma a partir de agua) sobre la brea de carbón ya convertida en forma fundida durante el transcurso de la calcinación rebaja la viscosidad de la brea de carbón y proporciona una fluidez mejorada a la brea de carbón, haciendo posible la deposición del carbono conductor con un espesor de revestimiento pequeño y extremadamente uniforme sobre el material de cátodo resultante.
50

Por tanto, se puede añadir hidrógeno (incluyendo el que se forma a partir de agua), en un intervalo de temperatura desde al menos 500 °C hasta la temperatura a la cual se completa la etapa de calcinación, preferentemente desde 400 °C o menos hasta la temperatura a la cual se completa la calcinación, más preferentemente desde 300 °C hasta
55 la temperatura a la cual se completa la calcinación, o durante la calcinación principal. Además, se espera que la adición de hidrógeno en la pre-calcinación proporcione un efecto tal como evitar la oxidación del material de cátodo debida a la propiedad reductora del hidrógeno.

Como cuestión de hecho, se puede añadir el precursor de carbono conductor a las materias primas antes de la pre-calcinación, e incluso en este caso, también se pueden obtener efectos de mejora razonables de rendimiento de

cátodo.

5 La adición por un lado de carbono conductor y por otro de precursor de carbono conductor, por ejemplo, una sustancia capaz de experimentar fusión y pirolisis cuando se calienta, tal como brea de carbón o un sacárido, también resulta eficaz para obtener un material de cátodo con elevados rendimientos de cátodo. En este caso, por los motivos descritos anteriormente, es preferible añadir el carbono conductor a las materias primas antes de la pre-calcinación, y añadir la sustancia capaz de experimentar fusión y pirolisis cuando se calienta, tal como brea de carbón o un sacárido, a las materias primas tras la pre-calcinación.

Se puede destacar un ejemplo del procedimiento de acuerdo con la presente invención para la producción de un material de cátodo como se describe a continuación.

10 En primer lugar, en el caso de que se adopte una etapa de calcinación individual, se llevan a cabo por este orden [una etapa de adición de carbono conductor y/o un precursor de carbono conductor (que puede incluir su pulverización, mezcla, amasado y similares junto con las materias primas, según sea necesario)] y [una etapa de calcinación]. En el caso anterior, se añade hidrógeno o agua durante el tiempo anteriormente descrito en al menos una parte de la etapa de calcinación o durante la etapa de calcinación.

15 En el caso de que, en el procedimiento en el cual se lleva a cabo la calcinación en dos etapas, se añada un precursor de carbono conductor tras la pre-calcinación en la primera etapa, el procedimiento se lleva a cabo en el orden de [una etapa de llevar a cabo la pulverización, mezcla, amasado y similar de las materias primas según sea necesario], [la etapa de calcinación en la primera etapa], [la etapa de adición del precursor de carbono conductor (que puede incluir pulverización, mezcla, amasado y similares según sea necesario)] y [la etapa de calcinación principal en la segunda etapa].

20 En el caso de que, en el procedimiento en el cual se lleva a cabo la calcinación en dos etapas, se añada el carbono conductor antes de la pre-calcinación en la primera etapa y se añada precursor de carbono conductor tras la pre-calcinación en la primera etapa, el procedimiento se lleva a cabo en el orden de [una etapa de adición del carbono conductor (que puede incluir su pulverización, mezcla, amasado y similares junto con las materias primas según sea necesario)], [la etapa de pre-calcinación en la primera etapa], [adición del precursor de carbono conductor (que puede incluir su pulverización, mezcla, amasado y similar junto con las materias primas (intermedio) según sea necesario)], y [la etapa de calcinación principal en la segunda etapa].

25 En el caso de añadir el carbono conductor antes de la pre-calcinación en la primera etapa del procedimiento en el cual se lleva a cabo la calcinación en dos etapas, el procedimiento se lleva a cabo en el orden de [una etapa de adición de carbono conductor (que puede incluir su pulverización, mezcla, amasado y similares junto con las materias primas, según sea necesario)], [una etapa de pre-calcinación en la primera etapa], [la etapa de llevar a cabo la pulverización, mezcla, amasado y similares de las materias primas (intermedio) según sea necesario], y [la etapa de calcinación principal en la segunda etapa].

30 En los casos anteriores, se añade hidrógeno o agua en el tiempo anteriormente descrito, al menos en una parte de la etapa de calcinación principal en la segunda etapa, de manera deseable durante la etapa de calcinación principal en la segunda etapa, de manera más deseable también al menos en una parte de la etapa de pre-calcinación en la primera etapa además de su incorporación durante la etapa de calcinación principal en la segunda etapa.

<Baterías secundarias>

35 Los ejemplos de baterías secundarias que hacen uso del material de cátodo de acuerdo con la presente invención obtenido como se ha descrito anteriormente incluyen baterías de metal de litio, baterías de ión de litio y baterías de polímero de litio.

40 Tomando litio como un metal alcalino ilustrativo, a continuación se hace una descripción de una construcción fundamental de una batería de ión alcalino. Una batería de ión de litio es una batería secundaria que se caracteriza porque los iones de Li^+ se intercambian entre un material activo de ánodo y un material activo de cátodo tras las carga y descarga (referido como Figura 1), de forma comúnmente denominada "tipo asiento oscilante", "tipo volante de badminton" o similar. En la Fig. 1, el número de referencia 10 es un ánodo, el número de referencia 20 es un electrolito, el número de referencia 30 es un cátodo, el número de referencia 40 es un circuito externo (suministro de energía/carga), el signo de referencia C es un estado de carga (tras la carga) y el signo de referencia D es un estado de descarga (tras la descarga).

45 Tras la carga, se introducen los iones de Li^+ en el interior del ánodo (se usa carbono tal como grafito en los sistemas actualmente disponibles) para formar un compuesto de intercalación (en este momento, se reduce el carbono del ánodo al tiempo que se oxida el cátodo al que se ha extraído Li^+). Tras la descarga, por otra parte, se introducen los iones de Li^+ en el cátodo (se muestra un sistema redox de hierro (II)/hierro (III) tal como fosfato de hierro y litio a modo de ejemplo en la Figura 1, aunque la corriente principal de estos días es el sistema de óxido de cobalto) para formar un complejo de hierro-complejo de litio (en este momento, se reduce el hierro del cátodo, de forma que se oxida el ánodo al que se ha extraído Li^+ , para volver de nuevo a grafito o similar). Durante la carga y descarga, se intercambian los iones de Li^+ a través del electrolito y al mismo tiempo se transportan las cargas eléctricas.

5 Ejemplos útiles de electrolito incluyen electrolitos líquidos con sales de electrolito tales como LiPF_6 , LiCF_3SO_3 y LiClO_4 disueltas en disolventes mixtos de disolventes orgánicos cíclicos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno y γ -butirolactona y disolventes orgánicos de cadena tales como carbonato de dimetilo y carbonato de etilo y metilo, respectivamente; electrolitos de gel formados por sustancias de gel polimérico impregnadas con estos electrolitos líquidos, respectivamente; y electrolitos poliméricos sólidos tales como poli(óxido de etileno) parcialmente reticulado impregnado con los electrolitos anteriormente mencionados, respectivamente. Cuando se usa un electrolito líquido, se aíslan el cátodo y el ánodo uno de otro por medio de la interposición entre ellos de un separador formado por una poliolefina o similar para evitar el corto-circuito de los mismos en la batería. Se usan como cátodo y ánodo los producidos por medio de adición de cantidades predeterminadas de un material que confiere conductividad tal como negro de carbono al material de cátodo y al material de ánodo, respectivamente, adición de un aglutinante, por ejemplo, una resina sintética tal como politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) o una resina de fluorocarbono o un caucho sintético tal como caucho de propileno y etileno y, si fuese necesario, la adición posterior de un disolvente orgánico polar a las mezclas resultantes, respectivamente, amasado por separado de las mezclas preparadas de este modo, y posteriormente conformación de las masas amasadas de este modo para dar lugar a membranas finas, respectivamente. El cátodo y el ánodo se combinan con papel metalizado o retículas metálicas como colecciones actuales para construir una batería. Cuando se usa litio metálico para el ánodo, por otra parte, los cambios a $\text{Li}(0)$ y Li^+ tiene lugar en el ánodo de manera concurrente con la carga y la descarga, respectivamente, para formar una batería.

20 Los estudios de los presentes inventores han descubierto que, cuando se calcinan las materias primas para el material de cátodo en ausencia de gas de oxígeno al tiempo que tiene lugar la alimentación de hidrógeno y/o agua, se produce un ligero desorden en la cristalinidad de los granos de material de cátodo resultante, produciéndose la formación de granos primarios con tamaños de grano todavía más pequeños. Concretamente, se ha confirmado que hidrógeno y agua funcionan como inhibidores eficaces de crecimiento cristalino. Este mecanismo todavía no se ha aclarado, pero se puede considerar que, tras el desarrollo de las superficies de los granos de cristal de material de cátodo sintetizados y el desarrollo a partir de las materias primas durante la calcinación, los átomos de hidrógeno se unen a los átomos de oxígeno superficiales y las moléculas de agua cortadas o se añaden a los enlaces de oxígeno-metal superficial para formar grupos hidroxilo o generan moléculas de agua formadas a partir de dichos grupos hidroxilo separados, y además, puede tener lugar un desorden o discordancia en la estructura superficial de los cristales para inhibir el crecimiento de los granos.

30 Cuando se lleva a cabo la calcinación por medio de adición del precursor de carbono conductor a las materias primas antes de su calcinación [en el procedimiento en el que la calcinación se lleva a cabo en dos etapas hasta las materias primas antes de la calcinación en la primera etapa o la materia prima tras la calcinación en la primera etapa (intermedio)], se comprueba que la adición de hidrógeno (incluyendo el producido a partir de la reacción de agua con el precursor de carbono conductor tal como brea de carbón o un sacárido) permite la deposición uniforme de carbono sobre el material de cátodo resultante para obtener un rendimiento de cátodo todavía más elevado tal como un aumento significativo de la capacidad de descarga. Este mecanismo todavía no se ha aclarado, pero la adición de hidrógeno al precursor de carbono conductor en su estado fundido se supone que resulta eficaz para rebajar su viscosidad y permitir que el carbono conductor se deposite uniformemente sobre los granos de material de cátodo. Este efecto aparece de forma pronunciada especialmente cuando el precursor de carbono conductor añadido a las materias primas es un polisacárido, tal como dextrina, que tienen un elevada viscosidad en estado fundido, en comparación con brea de carbón o similar, cuya viscosidad es relativamente baja en estado fundido. Además, el hidrógeno (incluyendo el producido a partir de la reacción de agua con el precursor de carbono conductor tal como brea de carbón o un sacárido) actúa especialmente de manera ventajosa cuando se limita la cantidad de precursor de carbono conductor hasta una nivel relativamente bajo con el fin de restringir la cantidad de carbono a depositar (por ejemplo, cuando la concentración en peso de carbono es menor que aproximadamente un 2 % en el material activo de cátodo).

50 En general, la deposición de carbono sobre la superficie del material activo de cátodo tiene un efecto significativo para una mejora de la conductividad superficial, pero por otra parte, implica el problema de que inhibe los movimientos de los iones de metal alcalino tal como Li^+ en la frontera entre el material activo de cátodo y el electrolito, en la reacción redox de electrolito. A este respecto, la adición de hidrógeno garantiza el hecho de proporcionar al cátodo resultante un rendimiento todavía más elevado y esto resulta muy ventajoso ya que, cuando se obtiene el efecto anteriormente mencionado como resultado de la adición de hidrógeno, se puede reducir la cantidad de precursor de carbono conductor a añadir para evitar también la inhibición de los movimientos de los iones de metal alcalino, al tiempo que se permite la deposición uniforme del carbono conductor.

55 A continuación, se describe la presente invención con más detalle haciendo referencia a los Ejemplos y similares, pero la presente invención no se encuentra limitada por estos Ejemplos.

Ejemplo 1

(1) Producción de material de cátodo:

Se sintetizó un material de cátodo, LiFePO_4 , por medio del siguiente procedimiento.

Se pulverizaron por separado $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5,0532 g; producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (3,7094 g; producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,1784 g; producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y dextrina de calidad de reactivo (0,5500 g; producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en morteros de ágata y posteriormente se mezclaron. Se colocó en un crisol la mezcla de alúmina y en primer lugar se sometió a pre-calcinación a 350 °C durante 5 horas al tiempo que se alimentaba gas mixto de un 5 % en volumen de hidrógeno (H_2) y un 95 % en volumen de argón (Ar) con un caudal de 200 ml/minuto. Se extrajo la mezcla pre-calcinada obtenida de este modo y se pulverizó en un mortero de ágata, y posteriormente se calcinó a 675 °C durante 24 horas en la misma atmósfera (se continuó la alimentación del gas mixto desde antes del comienzo del calentamiento, durante la calcinación e incluso después de que la mezcla se hubiera enfriado). Por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo, se identificó que el material de cátodo sintetizado de este modo era LiFePO_4 que tenía una estructura cristalina de tipo olivino, y no se observaron en modo alguno picos de difracción atribuibles a impurezas en forma oxidada tales como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y otras impurezas.

A partir de los resultados de un análisis de material de cátodo por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo, se determinó su tamaño de cristalitas de acuerdo con la fórmula de Scherrer al tiempo que se usaba polvo de silicio de tamaño de partícula conocido como referencia. Además, también se determinó su tamaño de grano primario por medio de una observación con microscopio electrónico de barrido. La Tabla 1 muestra estos tamaños de cristalitas y el tamaño de grano primario. Los resultados de un análisis elemental indicaron que el contenido de carbono en ese producto fue de un 4,02 % en peso, y se calculó que la proporción restante de carbono a través de la pirolisis en el carbono procedente de la dextrina original fue de aproximadamente un 31 % en peso.

(2) Fabricación de una batería secundaria

Se mezclaron y amasaron ese material de cátodo, negro de acetileno como material que confiere conductividad ["Denka Black" (nombre comercial registrado), producto de Denki Kagaku Kogyo K.K.; producto comprimido de un 50 %] y polvo PTFE no sinterizado (politetrafluoroetileno) como aglutinante, para generar una proporción en peso de 70,6/24,4/5, se enrolló la masa resultante en una lámina de 0,7 mm de espesor, y se perforaron discos en la lámina de 1,0 cm de diámetro para proporcionar gránulos en forma de cátodos.

Posteriormente, se fundieron una retícula de titanio metálica y una retícula de níquel metálica como colectores de corriente de cátodo y ánodo, respectivamente, a una carcasa de batería de tipo moneda formada por acero inoxidable (Modelo N°. CR2032) por medio de soldadura por puntos. Se montaron el cátodo y el ánodo formados por un papel metalizado de litio en la carcasa de la batería con un separador poroso de polietileno interpuesto entre el cátodo y el ánodo. Se rellenó la carcasa de la batería con una solución de LiPF_6 1M en un disolvente mixto 1:1 de carbonato de dimetilo y carbonato de etileno como solución de electrolito, y posteriormente se selló para fabricar una batería secundaria de litio de tipo moneda. La serie de operaciones de montaje, llenado y sellado del cátodo, ánodo, separador, solución de electrolito y similares se llevó a cabo en una caja seca con purga de argón.

Se cargó y descargó repetidamente la batería secundaria con el material de cátodo generado por medio del procedimiento de producción de acuerdo con la presente invención e incorporado en el presente documento como se ha descrito anteriormente, con densidades de corriente de 0,5 mA/cm² y 1,6 mA/cm² de área aparente del gránulo de cátodo, respectivamente, en un intervalo de voltaje de operación de 3,0 V a 4,0 V. Las capacidades medias de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo se muestran en la Tabla 1 (las capacidades de descarga inicial se estandarizaron en base al peso del material activo de cátodo del producto).

Las características de carga/descarga de la batería secundaria de litio de tipo moneda en el décimo ciclo en las condiciones anteriormente descritas se muestran en la Fig. 2.

Ejemplo Comparativo 1

Se obtuvo LiFePO_4 de tipo olivino como material de cátodo por medio de un procedimiento de síntesis similar al del Ejemplo 1 exceptuando que el gas de alimentación empleado tras la calcinación se modificó hasta un gas de argón de un 100 % en volumen libre de hidrógeno y no se añadió dextrina de calidad de reactivo a las materias primas [básicamente este procedimiento sigue el procedimiento descrito en 40th Battery Symposium en Japón, Informe 3C14 (Preprint, p. 349, 1999)]. La Tabla 1 muestra los resultados de su análisis por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo y su tamaño de grano primario tal y como se determina por medio de observación con un microscopio electrónico de barrido. Además, se fabricó una batería secundaria de litio de tipo moneda con una construcción similar a la del Ejemplo 1, y se llevó a cabo un ensayo de ciclo de carga/descarga de manera similar al Ejemplo 1. La Tabla 1 también muestra las capacidades medias de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo. La Fig. 3 muestra las características de carga/descarga de esa batería secundaria de litio de tipo moneda en el décimo ciclo en las condiciones descritas anteriormente.

Comparando el Ejemplo 1 con el Ejemplo Comparativo 1, se ha confirmado, a partir de los resultados de los análisis de difracción de rayos-x, que los productos del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 1 fueron ambos LiFePO_4 de tipo olivino, sustancialmente en su totalidad, aunque el tamaño de cristalitas del producto del Ejemplo Comparativo 1 fue de aproximadamente 1,6 veces más grande que el del producto del Ejemplo 1. Por otra parte, también se entiende que en lo que respecta a los tamaños de grano primario de los productos determinados por medio de las

observaciones con el microscopio de barrido electrónico, el producto del Ejemplo Comparativo 1 fue mayor que el del Ejemplo 1, como en el caso de sus tamaños de cristalitas. Además, las capacidades de descarga inicial fueron más pequeñas en el Ejemplo Comparativo 1 que en el Ejemplo 1. La resistencia intra-celular observada tras la carga/descarga fue claramente más grande en el Ejemplo Comparativo 1 que en el Ejemplo 1.

5 Comparando la Fig. 2 con la Fig. 3, el producto del Ejemplo 1 en el que se llevó a cabo la calcinación en presencia de hidrógeno con la adición de dextrina presentó regiones de voltaje plano de voltajes de carga y descarga hasta un valor más próximo a la capacidad teórica (170 mAh/g) que el del Ejemplo Comparativo 1 en el que la calcinación se llevó a cabo sin alimentar hidrógeno y sin añadir dextrina. Por tanto, se observa una marcada diferencia en las características de carga/descarga entre ellos. Además, la diferencia entre el voltaje de carga y el voltaje de descarga fue pequeño en el Ejemplo 1, lo que indica que la batería secundaria del Ejemplo 1 presentó una resistencia intra-celular pequeña y una eficacia de voltaje elevada. Por tanto, se entiende que la batería secundaria del Ejemplo 1 resultó excelente en cuanto a características de carga/descarga.

15 A partir de los resultados descritos anteriormente, se indica que la calcinación de las materias primas junto con dextrina e hidrógeno, un inhibidor de crecimiento cristalino reductor, añadidos como en el Ejemplo 1, puede evitar que el tamaño de grano primario de los cristales de LiFePO_4 , un material de cátodo, se haga más grande y al mismo tiempo, permite la deposición de carbono conductor de manera uniforme, y por tanto, se proporciona una batería secundaria que hace uso del material de cátodo con una mayor capacidad de descarga inicial y también con un mejor rendimiento de la batería. Especialmente en el Ejemplo 1, merece la pena apuntar que se logra una capacidad de descarga tan elevada como 125 mAh/g, incluso a una valor de densidad de corriente tan elevado como 1,6 mA/cm². Esto sugiere que el material de cátodo también se puede aplicar a fuente de energía necesarias para generar corrientes grandes, por ejemplo, para la conducción de vehículos, tal como vehículos eléctricos híbridos, y para la operación de teléfonos móviles.

Ejemplo 2

25 Como material de cátodo que contiene carbono conductor procedente de negro de acetileno, se obtuvo LiFePO_4 de tipo olivino por medio de un procedimiento de síntesis similar al del Ejemplo Comparativo 1 exceptuando que el gas de alimentación empleado tras la calcinación se modificó por un gas mixto de un 5 % en volumen de hidrógeno / un 95 % en volumen de gas de argón y se añadió negro de acetileno [0,1000 g; preparado por medio de pulverización de "Denka Black" (nombre comercial registrado, producto de Denki Kagaku Kogyo K.K.; producto comprimido de un 50 %) durante 1 horas en un mortero de ágata automatizado] y se mezcló con las materias primas por adelantado. La Tabla 1 muestra los resultados de su análisis por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo y su tamaño de grano primario determinado por medio de observación con un microscopio electrónico de barrido. Además, se fabricó una batería secundaria de litio de tipo moneda de construcción similar a la del Ejemplo 1, y se llevó a cabo un ensayo de ciclo de carga/descarga de manera similar a la del Ejemplo 1. La Tabla 1 también muestra las capacidades medias de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo.

35 A partir de los resultados de análisis de difracción de rayos-x, se ha confirmado que el producto del Ejemplo 2 fue LiFePO_4 de tipo olivino, sustancialmente en su totalidad, aunque el tamaño de cristalitas del producto del Ejemplo Comparativo 1 fue de aproximadamente un 20 a un 30 % más grande que el del producto del Ejemplo 2. Por otra parte, también se entiende que en lo que respecta a los tamaños de grano primarios de los productos determinados por medio de las observaciones con el microscopio electrónico de barrido, el producto del Ejemplo Comparativo 1 fue más grande que el del Ejemplo 2, como en el caso de sus tamaños de cristalitas.

También como se muestra en la Tabla 1, se aprecia que en lo que respecta a las capacidades de descarga inicial, se mejoró sustancialmente la batería secundaria del Ejemplo 2 con respecto a la del Ejemplo Comparativo 1, aunque presentó valores más pequeños que los del Ejemplo 1. Con respecto a la resistencia intra-celular tras la carga y descarga, la batería secundaria del Ejemplo Comparativo 1 fue aparentemente más elevada que la del Ejemplo 2.

45 A partir de los resultados descritos anteriormente, se indica que la calcinación de las materias primas junto con negro de acetileno como fuente de carbono conductor e hidrógeno, que tiene un efecto inhibidor del crecimiento cristalino, añadido al mismo como en el Ejemplo 2, puede evitar que el tamaño de grano primario de los cristales de LiFePO_4 , un material de cátodo, se haga más grande y puede también proporcionar granos del material de cátodo con conductividad superficial mejorada, y por tanto, se proporciona una batería secundaria que hace uso del material de cátodo con una capacidad de descarga inicial mejorada y también con un rendimiento de la batería mejorado.

Ejemplo 3

55 Como material de cátodo que contiene carbono conductor procedente de negro de acetileno, se obtuvo LiFePO_4 de tipo olivino por medio de un procedimiento de síntesis similar al del Ejemplo Comparativo 1 exceptuando que el gas de alimentación empleado tras la calcinación se modificó por un gas mixto de 8 % en volumen de agua (vapor de agua prevaporizado)/ 92 % en volumen de gas de argón y se añadió negro de acetileno [0,1000 g, preparado por medio de pulverización de "Denka Black" (nombre comercial registrado, producto de Denki Kagaku K.K., 50 % de producto comprimido) durante 1 hora en un mortero de ágata automatizado] y se mezcló con las materias primas por adelantado. La Tabla 1 muestra los resultados de su análisis por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo y

su tamaño de grano primario determinado por medio de observación con un microscopio electrónico de barrido. Además, se fabricó una batería secundaria de litio de tipo moneda de construcción similar a la del Ejemplo 1, y se llevó a cabo un ensayo de ciclo de carga/descarga de manera similar a la del Ejemplo 1. La Tabla 1 también muestra las capacidades medias de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo.

5 A partir de los resultados de análisis de difracción de rayos-x, se ha confirmado que el producto del Ejemplo 3 fue LiFePO_4 de tipo olivino, sustancialmente en su totalidad, aunque el tamaño de cristalitas del producto del Ejemplo Comparativo 1 fue de aproximadamente un 20 a un 30 % más grande que el del producto del Ejemplo 3. Por otra parte, también se entiende que en lo que respecta a los tamaños de grano primarios de los productos determinados por medio de las observaciones con el microscopio electrónico de barrido, el producto del Ejemplo Comparativo 1 fue más grande que el del Ejemplo 3, como en el caso de sus tamaños de cristalitas.

También como se observa en la Tabla 1, se aprecia que en lo que respecta a las capacidades de descarga inicial, se mejoró sustancialmente la batería secundaria del Ejemplo 3 con respecto a la del Ejemplo Comparativo 1, aunque presentó valores más pequeños que los del Ejemplo 1. Con respecto a la resistencia intra-celular tras la carga y descarga, la batería secundaria del Ejemplo Comparativo 1 fue aparentemente más elevada que la del Ejemplo 3.

15 A partir de los resultados descritos anteriormente, se indica que la calcinación de las materias primas junto con negro de acetileno y agua (vapor de agua) añadida a las mismas como fuente de carbono conductor y un inhibidor de crecimiento cristalino, respectivamente, como en el Ejemplo 3, puede evitar que el tamaño de grano primario de los cristales de LiFePO_4 , un material de cátodo, se haga más grande y puede también proporcionar granos del material de cátodo con conductividad superficial mejorada, y por tanto, se proporciona una batería secundaria que hace uso del material de cátodo con una capacidad de descarga inicial mejorada y también con un rendimiento de la batería mejorado.

Tabla 1

| Calcinación durante 24 h a 675 °C | Resultados del análisis de difracción de rayos-x | Tamaño de grano primario observado con microscopio electrónico de barrido (μm) | Capacidad de descarga inicial (mAh/g) |
|---|--|---|--|
| | Tamaño de cristalitas (nm) | | |
| Ejemplo 1 (Calcinado con dextrina añadida en 5 % de H_2) | 77 | Aproximadamente de 0,1 a 0,4 | 147 (0,5 mA/cm ²) 125 (1,6 mA/cm ²) |
| Ejemplo 2 (Calcinado con negro de acetileno añadido en 5 % de H_2) | 101 | Aproximadamente de 0,2 a 0,7 | 139 (0,5 mA/cm ²) 102 (1,6 mA/cm ²) |
| Ejemplo 3 (Calcinado con negro de acetileno añadido en 8 % de H_2) | 98 | Aproximadamente de 0,2 a 0,7 | 139 (0,5 mA/cm ²) 99 (1,6 mA/cm ²) |
| Ejemplo Comparativo 1 (Calcinado en 100 % de gas de Ar) | 126 | Aproximadamente de 0,3 a 1,0 o más | 102 (0,5 mA/cm ²) 59 (1,6 mA/cm ²) |

Ejemplo 4

25 Se añadieron el mismo negro de acetileno y PVDF (poli(fluoruro de vinilideno)) al mismo material de cátodo que se usó en el Ejemplo 1, para generar una proporción en peso de 80/15/5. A la mezcla resultante, se añadió 50 % en peso de N-metilpirrolidona, seguido de amasado. Se revistió la masa obtenida de este modo sobre papel metalizado de aluminio para dar un espesor de 0,15 mm y se secó para obtener una lámina de cátodo. Por otra parte, se usó grafito natural como material de ánodo, al cual se añadió PVDF (poli(fluoruro de vinilideno)) de manera que la proporción en peso de grafito con respecto a PVDF se convirtió en 90/10. A la mezcla resultante, se añadió N-metilpirrolidona tanto como el peso de la mezcla, y se amasó la mezcla obtenida de este modo, se revistió sobre una papel metalizado de cobre para proporcionar un espesor de 0,15 mm, y posteriormente se secó para obtener una lámina de ánodo. Se perforaron esas láminas para formar discos que tenían cada uno un diámetro de 1,0 cm. Se montaron estos discos en una célula con rosca formada por acero inoxidable con el mismo separador de polietileno

poroso que en el Ejemplo 1 interpuesto entre los discos y también, con rellenando con la misma solución de electrolito en el interior, para formar una batería de ión de litio. Se cargó y descargó repetidamente la batería a una densidad de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ de área aparente en un intervalo de voltaje de operación de 2,8 V a 4,0 V. La Tabla 2 muestra la capacidad media de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo.

5 Ejemplo Comparativo 2

Se fabricó una batería de ión de litio con la misma construcción que en el Ejemplo 4, exceptuando que se adoptó el mismo material de cátodo que se usó en el Ejemplo Comparativo 1. Se cargó y descargó repetidamente la batería a una densidad de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ de área aparente en un intervalo de voltaje de operación de 2,8 V a 4,0 V. La Tabla 2 muestra la capacidad media de descarga inicial en los ciclos primero y vigésimo. En comparación con la batería del Ejemplo Comparativo 2 que hace uso del material de cátodo producido sin adición de hidrógeno ni dextrina, la batería del Ejemplo 4 que hace uso del material de cátodo producida por medio de adición de hidrógeno y dextrina mostró una capacidad de descarga mayor, demostrando de este modo un rendimiento más elevado.

Tabla 2

| | Capacidad de descarga inicial (mAh/g) ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) |
|-----------------------|--|
| Ejemplo 4 | 145 |
| Ejemplo Comparativo 2 | 97 |

15 Ejemplo 5

(1) Producción de material de cátodo:

Se sintetizó un material de cátodo, LiFePO_4 , por medio del siguiente procedimiento.

A una mezcla de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5,0161 g; producto de Soegawa Chemical Co., Ltd.), Li_3PO_4 (1,1579 g; producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y brea de carbón refinada (0,1160 g; punto de reblandecimiento: $200 \text{ }^\circ\text{C}$; "MCP-200", producto de Adchemco Corp.), se añadió etanol aproximadamente 1,5 veces en volumen tanto como la mezcla. Se pulverizó la mezcla obtenida de este modo y se mezcló en un molino de bolas planetario equipado con recipientes de circonia y perlas de circonia de 2 mm de diámetro, y posteriormente se secó a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a presión reducida.

Tras el secado, se colocó la mezcla pulverizada en un crisol de alúmina y en primer lugar se sometió a pre-calcinación a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas al tiempo que se alimentaba un gas mixto de 5 % en volumen de H_2 y 95 % en volumen de Ar a un caudal de 200 ml/minuto. Se sacó la mezcla pre-calcinada obtenida de este modo y se pulverizó en un mortero de ágata, y posteriormente se calcinó a $675 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas en la misma atmósfera (se continuó la alimentación del gas desde antes del comienzo del calentamiento hasta después de dejar enfriar la mezcla). Por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo, se identificó que el material de cátodo sintetizado de este modo era LiFePO_4 que tenía la estructura de cristal de tipo olivino, y no se observaron picos de difracción de cristal atribuibles a impurezas con forma oxidada tales como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y FePO_4 y otras impurezas.

Se determinó por medio de análisis elemental que el carbono formado por medio de pirolisis de la brea de carbón refinada esta presente como mucho en un 1,61 % en peso. No obstante, no se observó pico alguno de difracción atribuible a cristales de grafito por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo y por tanto, se consideró que el material de cátodo estaba en forma de un material compuesto con carbono amorfo.

La Tabla 3 muestra el tamaño de los cristalitas del material de cátodo tal y como viene determinado por medio de los resultados de su análisis de difracción de rayo-x en forma de polvo.

(2) Fabricación de una batería secundaria

Se mezclaron ese material de cátodo, negro de acetileno como material que imparte conductividad ["Denka Black" (nombre comercial registrado), producto de Denki Kagaku Kogyo K.K.; producto comprimido de 50 %] y polvo de PTFE no sinterizado (politetrafluoroetileno) como aglutinante y se amasaron para generar una proporción en peso de 70,3/24,7/5, se enrolló la masa resultante para dar lugar a una lámina de 0,7 mm de espesor, y se perforaron discos de 1,0 cm de diámetro en la lámina para proporcionar gránulos como cátodos.

Posteriormente, se fabricó una batería secundaria de litio de tipo moneda en condiciones similares a las del Ejemplo 1. La serie de operaciones de montaje, llenado y sellado del cátodo, ánodo, separador, solución de electrolito y similares se llevó a cabo en una caja seca con purga de argón.

Se cargó y descargó repetidamente la batería secundaria con el material de cátodo generado por medio del procedimiento de producción de acuerdo con la presente invención e incorporado en el presente documento como se ha descrito anteriormente, con densidades de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ y $1,6 \text{ mA/cm}^2$ de área aparente del gránulo de cátodo, respectivamente, en un intervalo de voltaje de operación de 3,0 V a 4,0 V. Las capacidades medias de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo se muestran en la Tabla 3. Las características de carga/descarga de la batería secundaria de litio de tipo moneda en el décimo ciclo en las condiciones anteriormente descritas se muestran en la Fig. 4.

Ejemplo Comparativo 3

Se obtuvo LiFePO_4 de tipo olivino como material de cátodo por medio de un procedimiento de síntesis similar al del Ejemplo 5 exceptuando que el gas de alimentación empleado tras la calcinación se modificó hasta un gas de argón de un 100 % en volumen libre de hidrógeno. La Tabla 3 muestra el tamaño de los cristalitas de material de cátodo determinado a partir de los resultados de sus análisis de difracción de rayos-x en forma de polvo. Además, se fabricó una batería secundaria de litio tipo moneda de una construcción similar a la del Ejemplo 5, y se llevó a cabo en ensayo de ciclo de carga/descarga de manera similar a la del Ejemplo 5. La Tabla 3 también muestra las capacidades medidas de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo. La Figura 5 también muestra las características de carga/descarga de la batería secundaria de litio de tipo moneda en el ciclo 10 en las condiciones descritas anteriormente.

Tabla 3

| | Resultados del análisis de difracción de rayos-x | Capacidad de descarga inicial (mAh/g) | Capacidad de descarga inicial (mAh/g) |
|---|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | Tamaño de cristalitas (nm) | ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) | ($1,6 \text{ mA/cm}^2$) |
| Ejemplo 5 (Brea de carbón refinada añadida de punto de reblandecimiento de 200 °C; calcinada en 5 % de H_2) | 153 | 142 | 130 |
| Ejemplo Comparativo 3 (Brea de carbón refinada añadida de punto de reblandecimiento de 200 °C; calcinada en 100 % de Ar) | 172 | 98 | 81 |

A partir de la Tabla 3, se entiende que, llevando a cabo la calcinación con hidrógeno añadido como se describe en el Ejemplo 5, se proporciona una batería secundaria que hace uso del material de cátodo LiFePO_4 con una mayor capacidad de descarga inicial para exhibir un rendimiento elevado. Una comparación entre el Ejemplo 5 y el Ejemplo Comparativo 3 indica que el efecto inhibitor del crecimiento cristalino de hidrógeno está limitado de tal modo que no se permite la consideración de que es muy pronunciado aunque el tamaño de los cristalitas disminuya sin duda alguna por medio de la adición de hidrógeno. No obstante, el aumento de la capacidad de descarga fue extremadamente pronunciado como también se observa en la Tabla 3.

Comparando la Fig. 4 con la Fig. 5, el producto del Ejemplo 5 en el que se calcinaron las materias primas con la adición de brea de carbón en presencia de hidrógeno tuvo regiones de voltaje plano de voltajes de carga y descarga hasta un valor más próximo a la capacidad teórica (170 mAh/g) que el del Ejemplo Comparativo 3 en el que la calcinación se llevó a cabo con la adición de la brea de carbón sin alimentar hidrógeno, y además, la diferencia entre el voltaje de carga y el voltaje de descarga fue suficientemente pequeña en el Ejemplo 5. Por tanto, se entiende que la batería secundaria del Ejemplo 5 fue excelente en cuanto a características de carga/descarga.

Las características de carga/descarga mejoradas de forma pronunciada del Ejemplo 5 en comparación con las del Ejemplo Comparativo 3 se pueden atribuir de forma presumible a los motivos descritos a continuación. Probablemente la adición de hidrógeno a la brea de carbón fundida durante la calcinación rebajó su viscosidad y por tanto, facilitó que la brea de carbón fundida se dispersara sobre las superficies de los granos del material activo de cátodo, fosfato de ión de litio, formado por medio de la calcinación de manera que tuvo lugar incluso más deposición de carbono pirolítico. Este efecto parece especialmente pronunciado cuando el precursor de carbono conductor añadido a las materias primas es dextrina o un polisacárido similar cuya viscosidad se hace elevada cuando se funde, en comparación con el caso en el que el precursor de carbono conductor añadido a las materias primas es

brea de carbón o similar cuya viscosidad se vuelve relativamente baja cuando se provoca la fusión. Similarmente, este efecto parece especialmente pronunciado cuando, igual que en el Ejemplo 5, se controla la cantidad de precursor de carbono conductor tal como brea de carbón o dextrina objeto de adición para que sea una cantidad relativamente pequeña con el fin de permitir la deposición de carbono en una cantidad limitada (por ejemplo, se puede limitar la concentración en peso de carbono depositado en el material del cátodo hasta menos de un 2 %).

En general, la deposición de carbono sobre la superficie de un material activo de cátodo es muy eficaz para mejorar su conductividad superficial, pero al contrario, implica el problema de que inhibe los movimientos de los iones de Li^+ a través de la interfaz entre el material activo de cátodo y la solución de electrolito en la reacción redox de electrodo. Debido al efecto anteriormente mencionado disponible a partir de la adición de hidrógeno, es posible reducir la cantidad de sustancia a añadir, siendo capaz dicha sustancia de depositar carbono conductor por medio de pirólisis tal como brea de carbón o dextrina, y como resultado de ello, se puede evitar la inhibición de los movimientos de iones de Li^+ . Además, la adición de hidrógeno es muy ventajosa.

Ejemplo 6

(1) Producción de material de cátodo:

Se sintetizó un material de cátodo, LiFePO_4 , por medio del siguiente procedimiento.

A una mezcla de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5,0532 g; producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (3,7094 g; producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,1784 g; producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), se añadió etanol aproximadamente 1,5 veces en volumen tanto como la mezcla. Se pulverizó la mezcla obtenida de este modo y se mezcló en un molino de bolas planetario equipado con recipientes de circonia y perlas de circonia de 2 mm de diámetro, y posteriormente se secó a 50 °C a presión reducida. Tras el secado, se colocó la mezcla pulverizada en un crisol de alúmina y en primer lugar se sometió a pre-calcinación a 400 °C durante 5 horas al tiempo que se alimentaba un gas mixto de 5 % en volumen de hidrógeno (H_2) y 95 % en volumen de argón (Ar) a un caudal de 200 ml/minuto. Se sacaron las materias primas pre-calcinadas (2,1364 g), sobre las cuales se añadió brea de carbón refinada [0,1097 g; punto de reblandecimiento : 200 °C; "MCP-200" (nombre comercial), producto de Adchemco Corp.]. Se pulverizó la mezcla resultante en un mortero de ágata, y posteriormente se sometió a calcinación principal a 775 °C durante 10 horas en la misma atmósfera (se continuó la alimentación del gas mixto desde antes del comienzo del calentamiento, durante la calcinación, y posteriormente, hasta después de dejar enfriar la mezcla). Por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo, se identificó que el material de cátodo sintetizado de este modo era LiFePO_4 que tenía una estructura de cristal de tipo olivino. Por otra parte, no se observaron picos de difracción de cristal atribuibles a impurezas en forma oxidada tales como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y FePO_4 y otras impurezas.

Se determinó por medio de análisis elemental que el carbono formado por medio de pirólisis de la brea de carbón refinada estaba presente como mucho en un 3,08 % en peso. No obstante, no se observó pico alguno de difracción atribuible a cristales de grafito por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo y por tanto, se consideró que el material de cátodo estaba en forma de un material compuesto con carbono amorfo. Además, el tamaño de cristalitas fue de 64 nm.

(2) Fabricación de una batería secundaria

Se mezclaron ese material de cátodo, negro de acetileno como material que imparte conductividad ["Denka Black" (nombre comercial registrado), producto de Denki Kagaku Kogyo K.K.; producto comprimido de 50 %] y polvo de PTFE no sinterizado (politetrafluoroetileno) como aglutinante y se amasaron para generar una proporción en peso de 70,6/24,4/5, se enrolló la masa resultante para dar lugar a una lámina de 0,7 mm de espesor, y se perforaron discos de 1,0 cm de diámetro en la lámina para proporcionar gránulos como cátodos.

Posteriormente, se fundieron una retícula de titanio metálica y una retícula de níquel metálica como colectores de corriente de cátodo y ánodo, respectivamente, a una carcasa de batería de tipo moneda formada por acero inoxidable (Modelo N°. CR2032) por medio de soldadura por puntos. Se montaron el cátodo y el ánodo formados por un papel metalizado de litio en la carcasa de la batería con un separador poroso de polietileno interpuesto entre el cátodo y el ánodo. Se rellenó la carcasa de la batería con una solución de LiPF_6 1M en un disolvente mixto 1:1 de carbonato de dimetil y carbonato de etileno como solución de electrolito, y posteriormente se selló para fabricar una batería secundaria de litio de tipo moneda. La serie de operaciones de montaje, llenado y sellado del cátodo, ánodo, separador, solución de electrolito y similares se llevó a cabo en una caja seca con purga de argón.

Se cargó y descargó repetidamente la batería secundaria con el material de cátodo generado como se ha descrito anteriormente e incorporado en el presente documento como se ha descrito anteriormente, con densidades de corriente de 0,5 mA/cm^2 y 1,6 mA/cm^2 de área aparente del gránulo de cátodo, respectivamente, en un intervalo de voltaje de operación de 3,0 V a 4,0 V. Las capacidades medias de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo se muestran en la Tabla 4 (las capacidades de descarga inicial se estandarizaron en base al peso del material activo de cátodo del producto).

Ejemplo 7

Se obtuvo LiFePO_4 de tipo olivino como material de cátodo por medio de un procedimiento de síntesis similar al del Ejemplo 6 exceptuando que se llevaron a cabo la pre-calcinación y la calcinación principal por medio de la adición de brea de carbón refinada, cuyo punto de reblandecimiento fue de 200 °C, a las materias primas antes de la pre-calcinación.

Específicamente, se añadió brea de carbón refinada (0,1940 g) cuyo punto de reblandecimiento fue de 200 °C, a una mezcla de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, cuyas cantidades fueron las mismas que en el Ejemplo 6. Por medio del uso de un molino de bolas planetario, se pulverizó la mezcla obtenida de este modo y se mezcló. Tras el secado, se sometió la mezcla pulverizada a pre-calcinación en un crisol de alúmina a 400 °C durante 5 horas en la misma atmósfera. No se observó diferencia sustancial en la difracción de rayos-x entre el material de cátodo obtenido de este modo y el obtenido en el Ejemplo 6, y el tamaño de cristal fue de 64 nm, que no fue diferente del correspondiente al Ejemplo 6. También se comprobó, a partir de un análisis elemental que el carbono formado por medio de pirolisis de la brea de carbón refinada estaba presente como mucho en un 3,04 % en peso y que la cantidad de carbono depositado no fue sustancialmente diferente de la del Ejemplo 6.

Usando el material de cátodo, se fabricó una batería secundaria de litio de construcción similar a la del Ejemplo 6, y se llevó a cabo un ensayo de ciclo de carga/descarga de forma similar a la del Ejemplo 6. La Tabla 4 también muestra las capacidades medias de carga inicial en los ciclos primero a vigésimo.

Como se muestra en la Tabla 4, las capacidades de descarga inicial del Ejemplo 7 fueron relativamente buenas, y por tanto, se pueden reconocer los efectos proporcionados por la adición de hidrógeno y brea de carbón refinada, pero se entiende que las capacidades de descarga inicial aumentaron más en el Ejemplo 6.

A partir de la descripción anterior, se entiende que, llevando a cabo una calcinación principal de materias primas junto con brea de carbón, cuyo punto de reblandecimiento es de 200 °C, añadida a las materias primas tras la pre-calcinación una vez que se someten las materias primas a pre-calcinación y calcinación principal al tiempo que se añade hidrógeno como se describe en el Ejemplo 6, se proporciona una batería secundaria que hace uso del LiFePO_4 de material de cátodo con una capacidad de descarga inicial mejorada y rendimiento elevado. El contenido de carbono depositado en el material de cátodo del Ejemplo 7 fue sustancialmente el mismo que el del Ejemplo 6, y además, no existe diferencia en el tamaño de los cristallitos entre los dos materiales de cátodo. Estos resultados indican que tuvo lugar la deposición de carbono, que se formó a partir de la brea de carbón durante la calcinación, sobre las superficies de los granos de material de cátodo, en el Ejemplo 6 en un estado mejor que en el Ejemplo 7, y como resultado de ello, se obtuvo un rendimiento de cátodo elevado. Presumiblemente, esto se atribuye a los siguientes motivos.

En primer lugar, la brea de carbón refinada que tiene un punto de reblandecimiento de 200 °C se fundió bien durante el calentamiento en la calcinación principal, y por otra parte, se liberó la mayoría del gas formado por medio de la descomposición de las materias primas durante el transcurso de la pre-calcinación. Durante la calcinación principal, además se desprendió gas únicamente en una cantidad pequeña a partir de las materias primas, de manera que la masa fundida de la brea de carbón refinada no forma espuma. En segundo lugar, el hidrógeno añadido rebajó la viscosidad de la masa fundida de la brea de carbón de manera que la brea de carbón se dispersa más uniformemente sobre las superficies de los granos de material de cátodo resultante, y debido a que se llevó a cabo la pirolisis en ese estado, el carbono conductor se depositó de manera muy uniforme. Se considera que el rendimiento de cátodo extremadamente elevado ha sido proporcionado por los motivos descritos anteriormente.

Ejemplo 8

Se sintetizó un material de cátodo, LiFePO_4 , por medio del siguiente procedimiento.

A una mezcla de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5,0161 g; producto de Soegawa Chemical Co., Ltd.), Li_3PO_4 (1,1579 g; producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), se añadió etanol aproximadamente 1,5 veces en volumen tanto como la mezcla. Se pulverizó la mezcla obtenida de este modo y se mezcló en un molino de bolas planetario equipado con recipientes de circonia y perlas de circonia de 2 mm de diámetro, y posteriormente se secó a 50 °C a presión reducida. Tras el secado, se colocó la mezcla pulverizada en un crisol de alúmina y en primer lugar se sometió a pre-calcinación a 400 °C durante 5 horas al tiempo que se alimentaba un gas mixto de un 5 % en volumen de hidrógeno (H_2) y un 95 % en volumen de argón (Ar) a un caudal de 200 ml/minuto. Se sacaron las materias primas pre-calcinadas (4,0712 g), a la cual se añadió brea de carbón refinada [0,1879 g; punto de reblandecimiento: 200 °C, "MCP-200" (nombre comercial), producto de Adchemco Corp.]. Se pulverizó la mezcla resultante en un mortero de ágata, y posteriormente se sometió a calcinación principal a 725 °C durante 10 horas en la misma atmósfera (se continuó la alimentación del gas mixto desde antes del comienzo del calentamiento, durante la calcinación, y posteriormente, hasta después de dejar enfriar la mezcla). Por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo, se identificó que el material de cátodo sintetizado de este modo era LiFePO_4 que tenía la estructura de cristal de tipo olivino. Por otra parte, no se observaron picos de difracción de cristal atribuibles a impurezas con forma oxidada tales como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y FePO_4 y otras impurezas.

Se determinó por medio de análisis elemental que el carbono formado por medio de pirolisis de la brea de carbón refinada esta presente como mucho un 2,98 % en peso. No obstante, no se observó pico alguno de difracción atribuible a cristales de grafito por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo y por tanto, se consideró que el material de cátodo estaba en forma de un material compuesto con carbono amorfo. Además, el tamaño de cristalitas fue de 167 nm.

Usando el material de cátodo, se produjeron un gránulo y una batería secundaria de litio de tipo moneda en condiciones similares a las del Ejemplo 6.

Se cargó y descargó repetidamente la batería secundaria con el material de cátodo obtenido e incorporado en el presente documento como se ha descrito anteriormente, con densidades de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ y $1,6 \text{ mA/cm}^2$ de área aparente del gránulo de cátodo, respectivamente, en un intervalo de operación de $3,0 \text{ V}$ a $4,0 \text{ V}$. Las capacidades medias de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo se muestran en la Tabla 4 (las capacidades de descarga inicial se estandarizaron en base al peso del material activo de cátodo del producto).

Ejemplo 9

Se obtuvo LiFePO_4 de tipo olivino como material de cátodo por medio de un procedimiento de síntesis similar al del Ejemplo 8 exceptuando que se llevaron a cabo la pre-calcinación y la calcinación principal por medio de la adición de brea de carbón refinada, cuyo punto de reblandecimiento fue de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, a las materias primas antes de la pre-calcinación.

Específicamente, se añadió brea de carbón refinada (0,1940 g), cuyo punto de reblandecimiento fue de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, a una mezcla de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (producto de Soegawa Chemical Co., Ltd.) y Li_3PO_4 (producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) cuyas cantidades fueron las mismas que en el Ejemplo 8. Por medio del uso de un molino de bolas planetario, se pulverizó la mezcla obtenida de este modo y se mezcló. Tras el secado, se sometió la mezcla pulverizada a pre-calcinación en un crisol de alúmina a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas en la misma atmósfera y tras la pulverización, además a calcinación principal a $725 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas en la misma atmósfera. No se observó diferencia sustancial en la difracción de rayos-x entre el material de cátodo obtenido de este modo y el obtenido en el Ejemplo 8, y el tamaño de cristal fue de 162 nm, que no fue sustancialmente diferente del correspondiente al Ejemplo 8. También se comprobó, a partir de un análisis elemental, que el carbono formado por medio de pirolisis de la brea de carbón refinada estaba presente como mucho en un 3,13 % en peso y que la cantidad de carbono depositado no fue sustancialmente diferente de la del Ejemplo 8.

Usando el material de cátodo, se fabricó una batería secundaria de construcción similar a la del Ejemplo 8, y se llevó a cabo un ensayo de ciclo de carga/descarga de forma similar a la del Ejemplo 8. La Tabla 4 también muestra las capacidades medias de carga inicial en los ciclos primero a vigésimo.

Como se muestra en la Tabla 4, las capacidades de descarga inicial del Ejemplo 9 fueron relativamente buenas, y por tanto, se pueden reconocer los efectos proporcionados por la adición de hidrógeno y brea de carbón refinada, pero se entiende que las capacidades de descarga inicial aumentaron más en el Ejemplo 8. Se considera que se pueden aplicar a estos resultados los mismos motivos que en el Ejemplo 6.

Ejemplo 10

Se sintetizó un material de cátodo, LiFePO_4 , por medio del siguiente procedimiento.

A una mezcla de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (producto de Soegawa Chemical Co., Ltd.) en la misma cantidad que en el Ejemplo 8 (es decir, 5,0161 g) y Li_3PO_4 (producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en la misma cantidad que en el Ejemplo 6 (es decir, 1,1579 g), se añadió etanol aproximadamente 1,5 veces en volumen tanto como la mezcla. Se pulverizó la mezcla obtenida de este modo y se mezcló en un molino de bolas planetario equipado con recipientes de circonia y perlas de circonia de 2 mm de diámetro, y posteriormente se secó a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a presión reducida. Tras el secado, se colocó la mezcla pulverizada en un crisol de alúmina y en primer lugar se sometió a pre-calcinación a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas al tiempo que se alimentaba un gas mixto de un 5 % en volumen de hidrógeno (H_2) y un 95 % en volumen de argón (Ar) a un caudal de 200 ml/minuto. Se sacaron las materias primas pre-calcinadas (4,4762 g), a la cual se añadió dextrina (0,5358 g; producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Se pulverizó la mezcla resultante en un mortero de ágata, y posteriormente se sometió a calcinación principal a $725 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas en la misma atmósfera (se continuó la alimentación del gas mixto desde antes del comienzo del calentamiento, durante la calcinación, y posteriormente, hasta después de dejar enfriar la mezcla). Por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo, se identificó que el material de cátodo sintetizado de este modo era LiFePO_4 que tenía la estructura de cristal de tipo olivino. Por otra parte, no se observaron picos de difracción de cristal atribuibles a impurezas con forma oxidada tales como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y FePO_4 y otras impurezas.

Se determinó por medio de análisis elemental que el carbono formado por medio de pirolisis de dextrina estaba presente como mucho en un 3,43 % en peso. No obstante, no se observó pico alguno de difracción atribuible a cristales de grafito por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo y por tanto, se consideró que el material de cátodo estaba en forma de un material compuesto con carbono amorfo. Además, el tamaño de cristalitas fue de 170 nm.

Usando el material de cátodo, se produjeron un gránulo y una batería secundaria de litio de tipo moneda en condiciones similares a las del Ejemplo 6.

5 Se cargó y descargó repetidamente la batería secundaria con el material de cátodo obtenido e incorporado en el presente documento como se ha descrito anteriormente, con densidades de corriente de 0,5 mA/cm² y 1,6 mA/cm² de área aparente del gránulo de cátodo, respectivamente, en un intervalo de voltaje de operación de 3,0 V a 4,0 V. Las capacidades medias de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo se muestran en la Tabla 4 (las capacidades de descarga inicial se estandarizaron en base al peso del material activo de cátodo del producto).

La Fig. 6 muestra las características de carga/descarga de la batería secundaria de litio de tipo moneada en el ciclo décimo en las condiciones anteriormente descritas.

10 **Ejemplo 11**

Se obtuvo LiFePO₄ de tipo olivino como material de cátodo por medio de un procedimiento de síntesis similar al del Ejemplo 10 exceptuando que se llevaron a cabo la pre-calcinación y la calcinación principal por medio de la adición de dextrina a las materias primas antes de la pre-calcinación.

15 Específicamente, se añadió dextrina (0,6600 g) a una mezcla de Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O (producto de Soegawa Chemical Col. Ltd.) y Li₃PO₄ (producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), cuyas cantidades fueron las mismas que en el Ejemplo 10. Por medio del uso de un molino de bolas planetario, se pulverizó la mezcla obtenida de este modo y se mezcló. Tras el secado, se sometió la mezcla pulverizada a pre-calcinación en un crisol de alúmina a 400 °C durante 5 horas en la misma atmósfera y tras la pulverización, además a calcinación principal a 725 °C durante 10 horas en la misma atmósfera. No se observó diferencia sustancial en la difracción de rayos-x entre el material de cátodo 20 obtenido de este modo y el obtenido en el Ejemplo 10, y el tamaño de cristal fue de 165 nm, que no fue diferente del correspondiente al Ejemplo 10. También se comprobó, a partir de un análisis elemental, que el carbono formado por medio de pirolisis de dextrina estaba presente como mucho en un 3,33 % en peso y que la cantidad de carbono depositado no fue sustancialmente diferente de la del Ejemplo 10.

25 Usando el material de cátodo, se fabricó una batería secundaria de litio de construcción similar a la del Ejemplo 10, y se llevó a cabo un ensayo de ciclo de carga/descarga de forma similar a la del Ejemplo 10. La Tabla 4 también muestra las capacidades medias de carga inicial en los ciclos primero a vigésimo. además, la Fig. 7 muestra las características de carga/descarga de la batería secundaria de litio de tipo moneda del ciclo décimo.

30 Como se muestra en la Tabla 4, las capacidades de descarga inicial del Ejemplo 11 fueron relativamente buenas, y por tanto, se puede reconocer los efectos proporcionados por medio de la adición de hidrógeno y dextrina, pero se entiende que las capacidades de descarga inicial aumentaron más en el Ejemplo 10. Comparando la Fig. 6 con la Fig. 7, el producto del Ejemplo 10 en el cual se había añadido dextrina a las materias primas tras su pre-calcinación presentó regiones de carga de voltaje plano y voltajes de descarga de hasta un valor más próximo a la capacidad teórica (170 mAh/g) que en el caso del Ejemplo 11, en el cual se añadió dextrina a las materias primas antes de la pre-calcinación, y además, la diferencia entre el voltaje de carga y el voltaje de descarga fue suficientemente 35 pequeños en el Ejemplo 11. Por tanto, se entiende que la batería secundaria del Ejemplo 11 fue excelente en cuanto a características de carga/descarga. Se considera que se pueden aplicar a estos resultados razones similares a las del Ejemplo 6.

Ejemplo 12

Se sintetizó un material de cátodo, LiFePO₄, por medio del siguiente procedimiento.

40 A una mezcla de FeC₂O₄ · 2H₂O (5,0532 g), (NH₄)₂HPO₄ (3,7094 g) y LiOH · H₂O (1,1784 g), se añadió negro de acetileno [0,1220 g; "Denka Black" (nombre comercial registrado), producto de Denki Kagaku Kogyo K.K.; producto comprimido de un 50 %], seguido de pulverización y mezcla en un mortero de ágata automatizado. Se colocó la mezcla pulverizada de este modo en un crisol de alúmina y en primer lugar, se sometió a pre-calcinación a 400 °C 45 durante 5 horas al tiempo que se alimentaba un gas mixto de un 5 % en volumen de hidrógeno (H₂) y un 95 % en volumen de argón (Ar) con un caudal de 200 ml/minuto. Se sacó la mezcla pre-calcinada obtenida de este modo y se pulverizó en un mortero de ágata, y posteriormente se sometió a calcinación principal a 775 °C durante 10 horas en la misma atmósfera (se continuó la alimentación del gas mixto desde antes del comienzo de calentamiento, durante la calcinación, e incluso después de permitir el enfriamiento de la mezcla). Por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo, se identificó que el material de cátodo sintetizado de este modo era LiFePO₄ que tenía una 50 estructura de cristal de tipo olivino. Por otra parte, no se observaron los picos de difracción de cristal atribuibles a impurezas en forma oxidada tales como α-Fe₂O₃ y FePO₄ y otras impurezas.

Se determinó por medio de análisis elemental que el carbono procedente de negro de acetileno estaba presente como mucho en un 2,84 % en peso. Además, el tamaño de cristalitas fue de 111 nm.

55 Usando el material de cátodo, se produjeron un gránulo de cátodo y una batería secundaria de litio de tipo moneda en condiciones similares a las del Ejemplo 6.

Se cargó y descargó repetidamente la batería secundaria con el material de cátodo obtenido e incorporado en el presente documento como se ha descrito anteriormente, con densidades de corriente de 0,5 mA/cm² y 1,6 mA/cm² de área aparente del gránulo de cátodo, respectivamente, en un intervalo de voltaje de operación de 3,0 V a 4,0 V. Las capacidades medias de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo se muestran en la Tabla 4 (las capacidades de descarga inicial se estandarizaron en base al peso del material activo de cátodo del producto).

Ejemplo 13

Se obtuvo LiFePO₄ de tipo olivino como material de cátodo por medio de un procedimiento de síntesis similar al del Ejemplo 12 exceptuando que se llevaron a cabo la pre-calcinación y la calcinación principal por medio de adición del mismo negro de acetileno a las materias primas tras la pre-calcinación.

Descrito específicamente, se pulverizaron FeC₂O₄ · 2H₂O y (NH₄)₂HPO₄, que fueron las mismas cantidades que en el Ejemplo 12, y LiOH · H₂O (1,1784 g) y se mezclaron en un mortero de agar automatizado. Se colocó la mezcla pulverizada de este modo en un crisol de alúmina y en primer lugar, se sometió a pre-calcinación a 400 °C durante 5 horas al tiempo que se alimentaba un gas mixto de un 5 % en volumen de hidrógeno (H₂) y un 95 % en volumen de argón (Ar) con un caudal de 200 ml/minuto. Se añadió negro de acetileno (0,0707 g; producto comprimido de un 50 %) a las materias primas (2,1586 g) sacadas tras la pre-calcinación. Se pulverizó la mezcla resultante y se mezcló en un mortero de agar automatizado, y posteriormente se sometió a calcinación principal a 775 °C durante 10 horas en la misma atmósfera (se continuó la alimentación del gas mixto desde antes del comienzo del calentamiento, durante la calcinación, y incluso después de dejar enfriar la mezcla). Por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo, se identificó que el material de cátodo sintetizado de este modo era LiFePO₄ que tenía una estructura de cristal de tipo olivino. Por otra parte, no se observaron picos de difracción de cristal atribuibles a impurezas en forma oxidada tales como α-Fe₂O₃ y FePO₄.

Se determinó por medio de análisis elemental que el carbono procedente de negro de acetileno estaba presente en una cantidad de un 2,76 % en peso. Además, el tamaño de los cristallitos fue de 122 nm. Por consiguiente, no hubo diferencias significativas en el contenido de carbono y el tamaño de los cristallitos del Ejemplo 12.

Usando el material de cátodo, se produjeron un gránulo de cátodo y una batería secundaria de litio de tipo moneda en condiciones similares a las del Ejemplo 12, y se llevó a cabo el ensayo de ciclo de carga/descarga de manera similar a la del Ejemplo 12. La Tabla 4 también muestra las capacidades de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo.

Como se muestra en la Tabla 4, las capacidades de descarga inicial del Ejemplo 12 fueron relativamente buenas, y se pudieron reconocer los efectos del negro de acetileno como carbono conductor y proporcionados por medio de la adición de hidrógeno. Además, las capacidades de descarga inicial del Ejemplo 12 fueron más grandes que las del Ejemplo 13. De este modo, debe entenderse que, cuando se añade negro de acetileno que ya se ha usado en forma apta para infusión y que ya se ha carbonizado, se encuentra disponible un rendimiento de cátodo más elevado llevando a cabo una calcinación principal con el negro de acetileno añadido a las materias primas antes de la pre-calcinación.

Tabla 4

| | Capacidad de descarga inicial (mAh/g) (0,5 mA/cm ²) | Capacidad de descarga inicial (mAh/g) (1,6 mA/cm ²) |
|--|--|--|
| Ejemplo 6 (alimentación de 3 componentes: brea de carbón refinada con un punto de reblandecimiento de 200 °C añadida tras la pre-calcinación: en H ₂ de un 5 %) | 153 | 137 |
| Ejemplo 7 (alimentación de 3 componentes: brea de carbón refinada con un punto de reblandecimiento de 200 °C añadida antes de la pre-calcinación: calcinada en H ₂ de un 5 %) | 148 | 131 |
| Ejemplo 8 (alimentación de 2 componentes: brea de carbón refinada con un punto de reblandecimiento de 200 °C añadida tras la pre-calcinación: calcinada en H ₂ de un 5 %) | 153 | 130 |

(continuación)

| | Capacidad de descarga inicial (mAh/g) (0,5 mA/cm ²) | Capacidad de descarga inicial (mAh/g) (1,6 mA/cm ²) |
|--|--|--|
| Ejemplo 9 (alimentación de 2 componentes: brea de carbón refinada con un punto de reblandecimiento de 200 °C añadida antes de la pre-calcinación: calcinada en H ₂ de un 5 %) | 140 | 117 |
| Ejemplo 10 (alimentación de 2 componentes: dextrina añadida tras la pre-calcinación: calcinada en H ₂ de un 5 %) | 154 | 138 |
| Ejemplo 11 (alimentación de 2 componentes: dextrina añadida antes de la pre-calcinación: calcinada en H ₂ de un 5 %) | 131 | 111 |
| Ejemplo 12 (alimentación de 3 componentes: negro de acetileno añadido antes de la pre-calcinación: calcinada en H ₂ de un 5 %) | 138 | 108 |
| Ejemplo 13 (alimentación de 3 componentes: negro de acetileno añadido tras la pre-calcinación: calcinada en H ₂ de un 5 %) | 123 | 93 |

Ejemplo 14

Se sintetizó un material de cátodo, LiFePO₄ por medio del siguiente procedimiento.

- 5 Se añadió negro de acetileno [0,0610 g; "Denka Black" (nombre comercial registrado), producto de Denki Kagaku Kogyo K.K.; producto comprimido de un 50 %] a FeC₂O₄ · 2H₂O (5,0532 g), (NH₄)₂HPO₄ (3,7094 g) y LiOH · H₂O (1,1784 g), seguido de pulverización y mezcla en un mortero de ágata automatizado. Se colocó la mezcla pulverizada de este modo en un crisol de alúmina y en primer lugar, se sometió a pre-calcinación a 400 °C durante 5 horas al tiempo que se alimentaba un gas mixto de un 5 % en volumen de hidrógeno (H₂) y un 95 % en volumen de argón (Ar) con un caudal de 200 ml/minuto. Se añadió brea de carbón refinada (0,0576 g) cuyo punto de reblandecimiento fue de 200 °C a las materias primas (2,2430 g) extraídas tras la pre-calcinación. Se pulverizó la mezcla resultante y se mezcló en un mortero de ágata, y posteriormente se sometió a calcinación principal a 775 °C durante 10 horas en la misma atmósfera (se continuó la alimentación del gas mixto desde antes del comienzo de calentamiento, durante la calcinación, e incluso tras dejar enfriar la mezcla). Por medio de difracción de rayos-x en forma de polvo, se identificó que el material de cátodo sintetizado de este modo era LiFePO₄ que tenía una estructura de cristal de tipo olivino. Por otra parte, no se observaron los picos de difracción de cristal atribuibles a impurezas en forma oxidada tales como α-Fe₂O₃ y FePO₄ y otras impurezas.

15 Se determinó por medio de análisis elemental que el carbono procedente de pirolisis de brea de carbón refinada y el carbono procedente de negro de acetileno estaban presentes como mucho en un 3,27 % en peso en total. Además, el tamaño de cristallitos fue de 74 nm.

Usando el material de cátodo, se produjeron un gránulo de cátodo y una batería secundaria de litio de tipo moneda en condiciones similares a las del Ejemplo 6.

25 Se cargó y descargó repetidamente la batería secundaria con el material de cátodo obtenido e incorporado en el presente documento como se ha descrito anteriormente, con densidades de corriente de 0,5 mA/cm² y 1,6 mA/cm² de área aparente del gránulo de cátodo, respectivamente, en un intervalo de voltaje de operación de 3,0 V a 4,0 V. Las capacidades medias de descarga inicial en los ciclos primero a vigésimo se muestran en la Tabla 5 (las capacidades de descarga inicial se estandarizaron en base al peso del material activo de cátodo del producto). Se ha indicado que, como se ha demostrado anteriormente, la adición de negro de acetileno como carbono conductor antes de la pre-calcinación y la adición de brea de carbón refinada como precursor de carbono conductor tras la pre-

calcinación puede proporcionar un material de cátodo que hace posible proporcionar una batería secundaria que tenga una mayor capacidad de descarga y un rendimiento de cátodo mejorado.

Tabla 5

| | Capacidad de descarga inicial (mAh/g) (0,5 mA/cm ²) | Capacidad de descarga inicial (mAh/g) (1,6 mA/cm ²) |
|--|--|--|
| Ejemplo 14 (alimentación de 3 componentes: negro de acetileno añadido antes de la pre-calcinación, brea de carbón refinada con punto de reblandecimiento de 200 °C añadida tras la pre-calcinación: calcinada en H ₂ de un 5 %) | 154 | 139 |

- 5 La presente invención se ha descrito en lo que antecede basándose en diferentes realizaciones, pero la presente invención no está limitada a, ni por, las realizaciones anteriormente descritas, y es aplicable a otras realizaciones dentro del alcance de la presente invención como se define en las reivindicaciones.

Susceptibilidad de aplicación industrial

- 10 Se pueden usar los materiales de cátodo disponibles por medio del procedimiento de la presente invención, por ejemplo, como materiales de cátodo para baterías secundarias representadas por medio de las baterías de litio metálico, baterías de ión de litio y baterías de polímero de litio. Además, también cabe esperar que las baterías secundarias que hacen uso del material de cátodo encuentren utilidad como fuentes de energía necesarias para generar corrientes grandes, por ejemplo, para el accionamiento de vehículos tales como vehículos eléctricos híbridos y para la operación de teléfonos móviles.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un material de cátodo de batería secundaria que contiene un metal alcalino, un metal de transición y oxígeno, que comprende calcinar materias primas pulverizadas y mezcladas en una atmósfera de gas inerte.
- 5 en el que dicha etapa de calcinación comprende una primera etapa que varía desde temperatura ambiente hasta 300 °C o hasta 450 °C y una segunda etapa que varía desde temperatura ambiente hasta 500 °C o hasta 800 °C a la cual se completa dicha etapa de calcinación, y
- 10 dicha calcinación en dicha segunda etapa se lleva a cabo tras añadir una sustancia, que puede formar carbono conductor por medio de pirolisis, a dichas materias primas que se han sometido a dicha calcinación en dicha primera etapa,
- caracterizado porque**
- se añaden una o más sustancias, que están seleccionadas entre el grupo que consiste en hidrógeno, agua y vapor de agua, durante la calcinación en dicha segunda etapa a temperaturas de al menos 500 °C o superior.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha sustancia, que puede formar carbono conductor por medio de pirolisis es un betún.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho betún es una brea de carbón que tiene un punto de reblandecimiento dentro de un intervalo de 80 °C a 350 °C y una temperatura de inicio de pérdida de peso pirolítico dentro de un intervalo de 350 °C a 450 °C y capaz de depositar carbono conductor por medio de pirolisis y calcinación a una temperatura de 500 °C a 800 °C.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha sustancia que puede formar carbono conductor por medio de pirolisis es un sacárido.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho sacárido experimenta descomposición en un intervalo de temperatura desde 250 °C y superior pero menor de 500 °C, adopta una forma al menos parcialmente condensada una vez durante el trascurso del calentamiento desde 150 °C hasta la descomposición, y además,
- 25 forma carbono conductor por medio de pirolisis y calcinación en un intervalo de temperatura desde 500 °C y superior pero no mayor de 800 °C.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que dicho material de cátodo es una sustancia representada por medio de una fórmula de $M_{(1)a}M_{(2)x}A_yO_z$, en la que $M_{(1)}$ representa Li o Na; $M_{(2)}$ representa Fe (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), V (II) o Cu (II); A representa P ó S; a significa un número seleccionado de 0 a 3 (excluyendo 0); x significa un número seleccionado de 1 a 2; y significa un número seleccionado entre 1 y 3; y z significa un número seleccionado de 4 a 12, o uno de sus complejos.
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que dicho material de cátodo es una sustancia representada por medio de la fórmula Li_qFePO_4 , Li_qCoPO_4 o Li_qMnPO_4 , en las que q significa un número seleccionado entre 0 y 1 (excluyendo 0) o uno de sus complejos.
- 35 8. Una batería secundaria que comprende como uno de sus cátodos, un material de cátodo producido por medio del procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

Fig.1

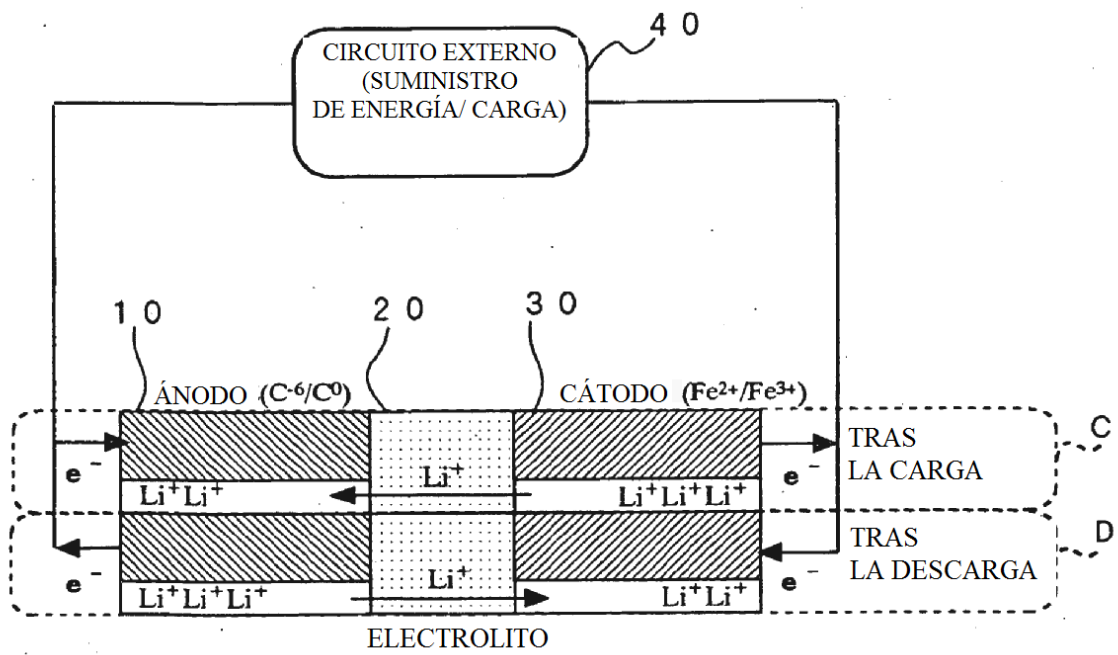


Fig.2

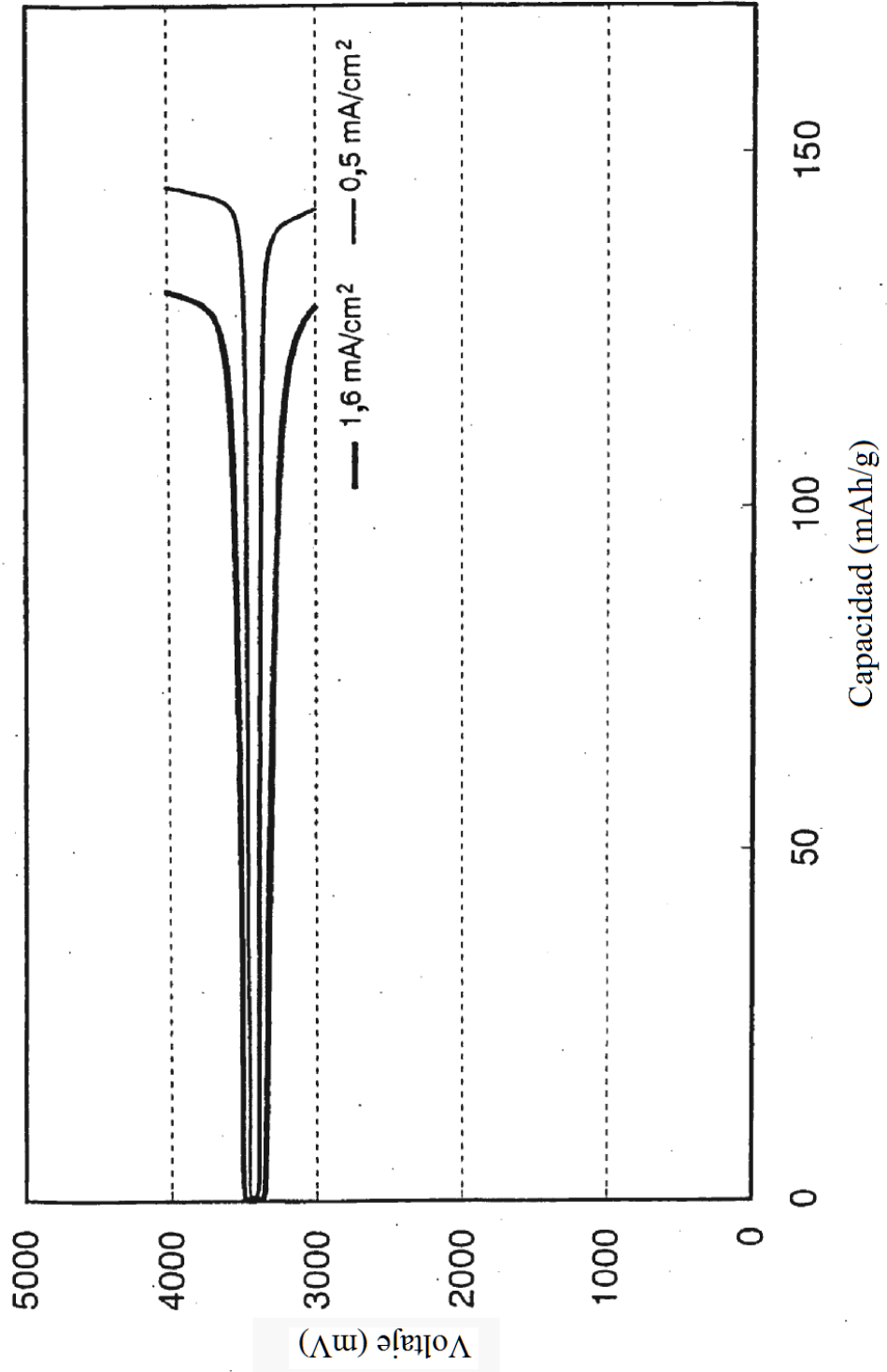


Fig.3

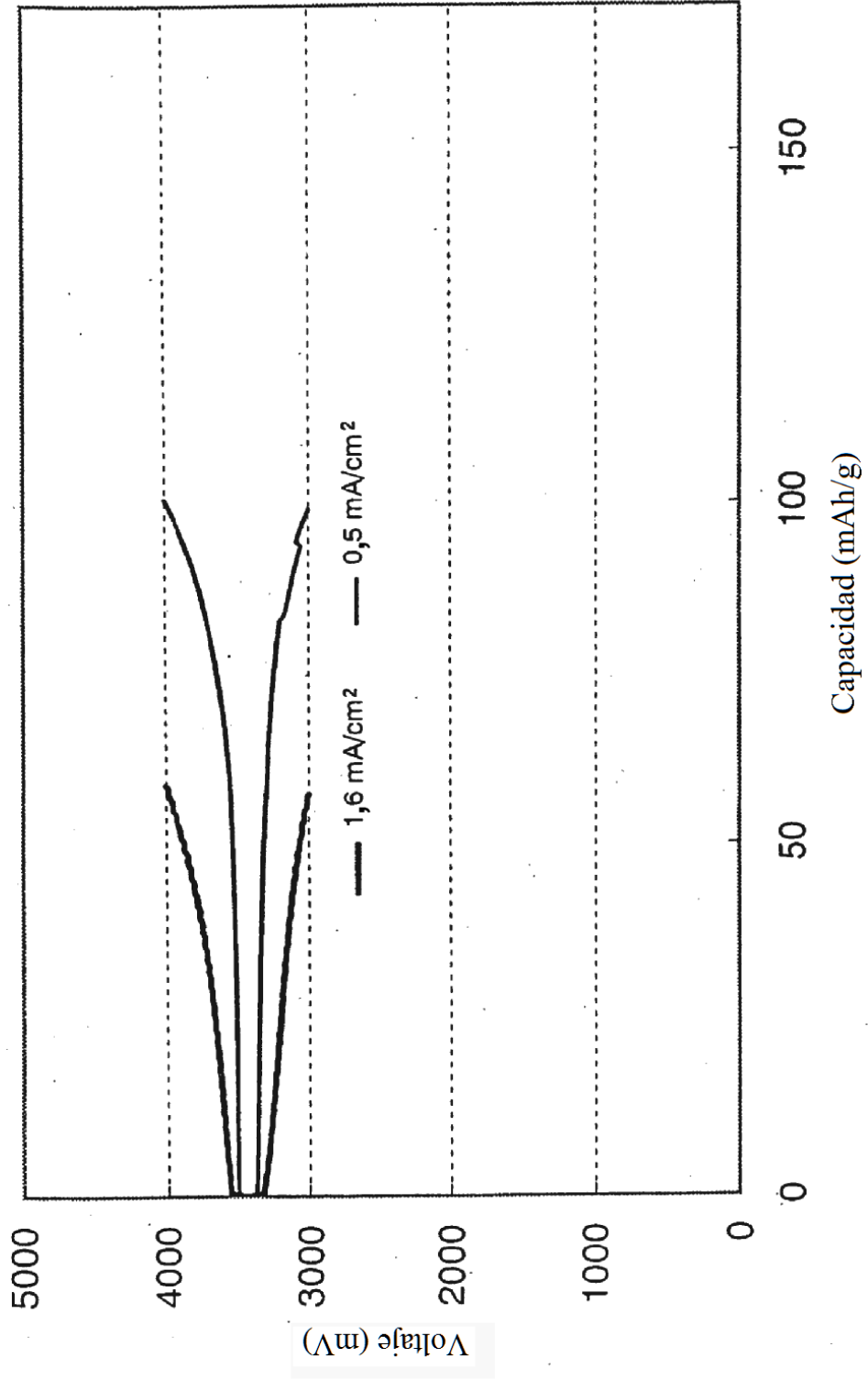


Fig.4

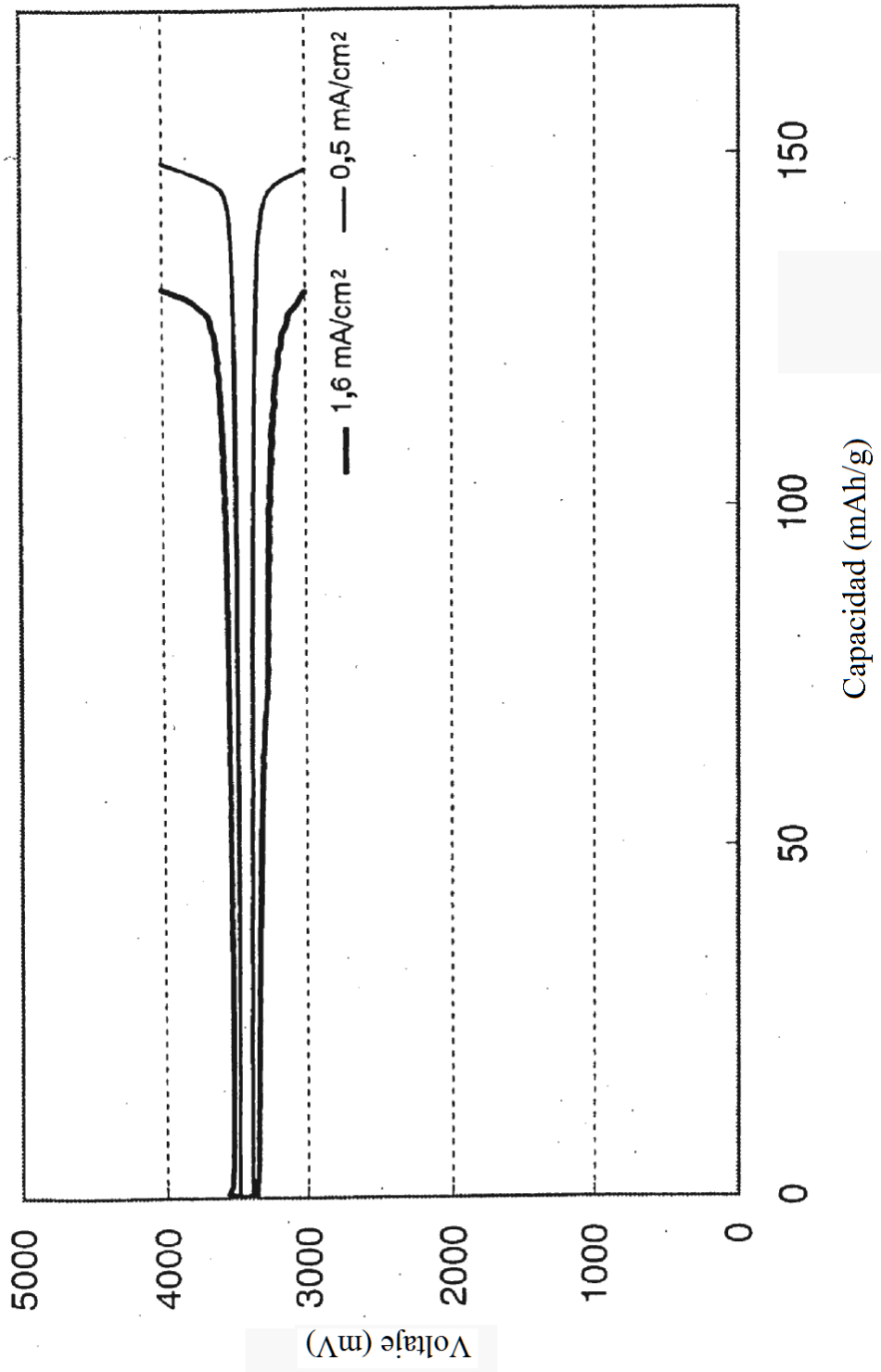


Fig.5

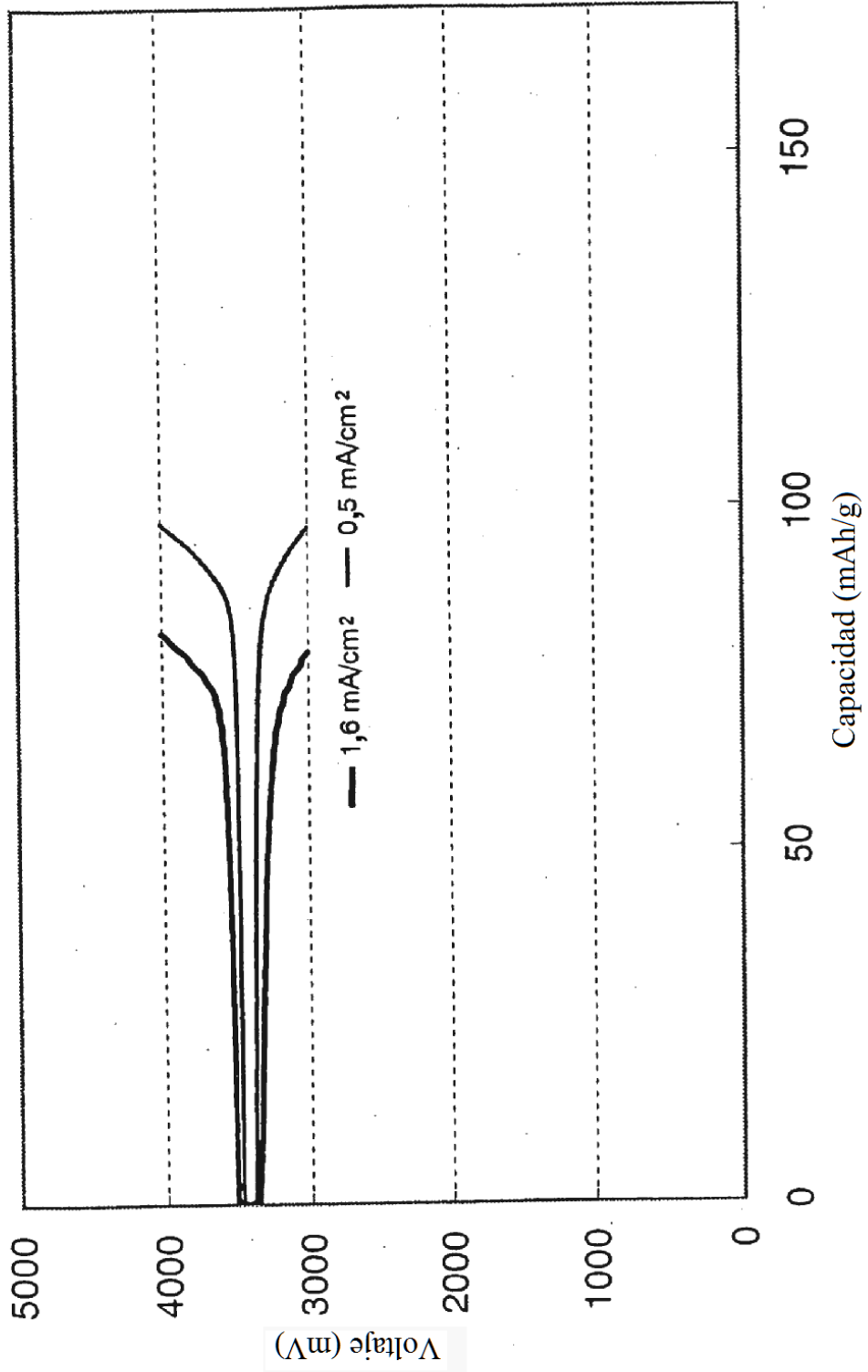


Fig.6

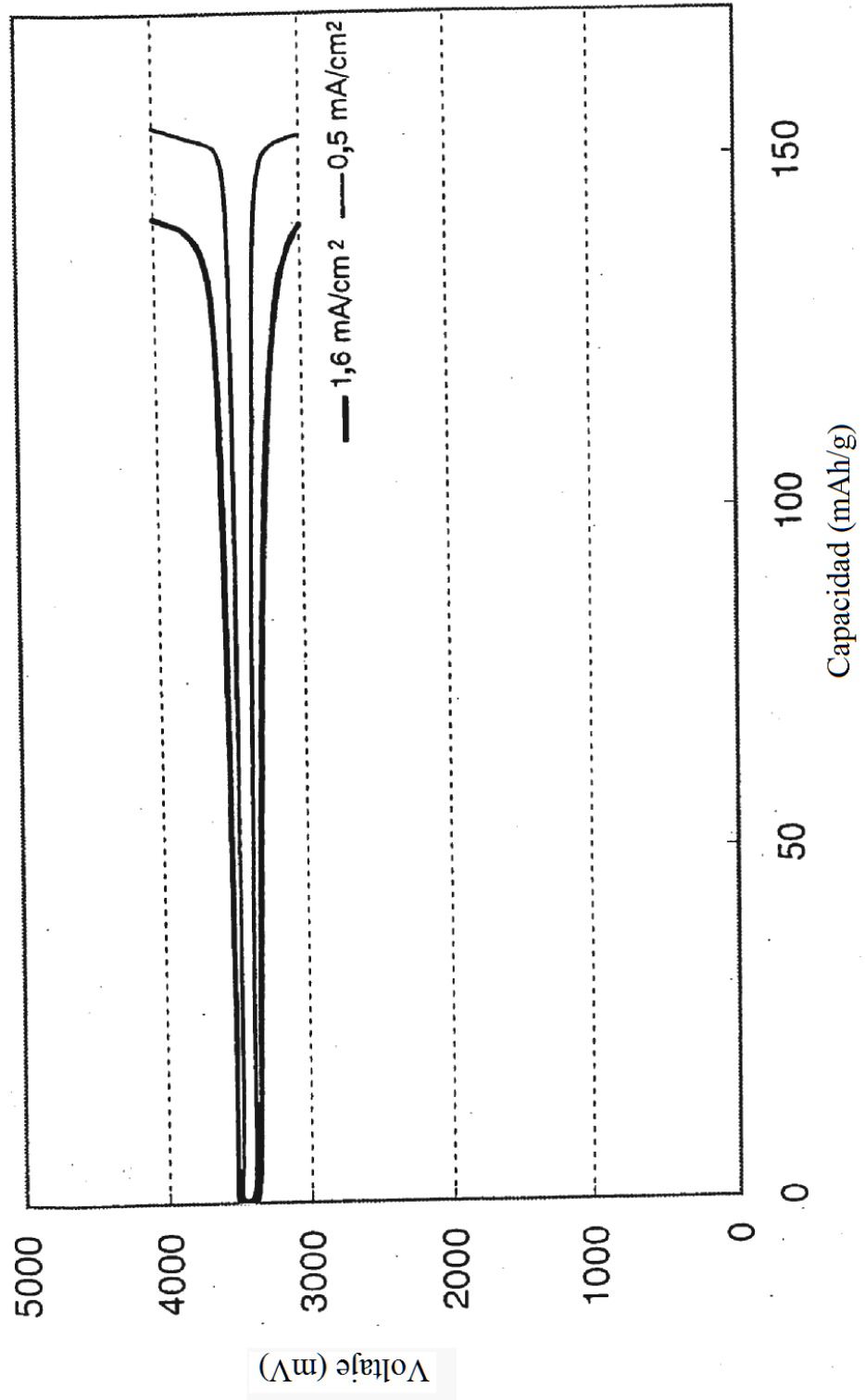


Fig.7

