

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 426**

51 Int. Cl.:

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2009 E 09822201 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2360118**

54 Título: **Fosfato de hierro y litio que tiene estructura de olivino y método para preparar el mismo**

30 Prioridad:

22.10.2008 KR 20080103569

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

10.04.2015

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
20, Yoido-dong Youngdungpo-gu
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**CHOY, SANGHOON;
LEE, YONG TAE;
PARK, HONG-KYU;
PARK, SOO MIN;
KIL, HYO-SHIK y
PARK, CHEOL-HEE**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 533 426 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

Fosfato de hierro y litio que tiene estructura de olivino y método para preparar el mismo

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a fosfato de hierro y litio que tiene estructura de olivino y a un método para analizar el mismo. Más específicamente, la presente invención se refiere a un fosfato de hierro y litio de tipo olivino que tiene una composición de Fórmula I y comprende Li_3PO_4 y nada de Li_2CO_3 o una pequeña cantidad de Li_2CO_3 .

10

Antecedentes de la invención

El desarrollo tecnológico y el aumento de la demanda de equipos móviles han conducido a un rápido aumento de la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía. Entre estas baterías secundarias, están disponibles en el mercado y se usan ampliamente baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y tensión, larga vida útil y baja autodescarga.

15

Las baterías secundarias de litio usan generalmente un material de carbono como material activo anódico. También se considera el uso de metales de litio, compuestos de azufre, compuestos de silicio, compuestos de estaño y similares como material activo anódico. En cambio, las baterías secundarias de litio usan generalmente un óxido compuesto de cobalto y litio (LiCoO_2) como material activo catódico. También se ha considerado el uso de óxidos compuestos de litio-manganeso tales como LiMnO_2 que tiene una estructura cristalina estratificada y LiMn_2O_4 que tiene una estructura cristalina de espinela y un óxido compuesto de litio y níquel (LiNiO_2) como material activo catódico.

20

25

En la actualidad se usa LiCoO_2 debido a sus propiedades físicas superiores tales como vida útil por ciclo, pero presenta las desventajas de baja estabilidad y alto coste debido al uso de cobalto, que padece limitaciones de recursos naturales, y a limitaciones del uso en masa como fuente de energía para automóviles eléctricos. LiNiO_2 es inadecuado para la aplicación práctica en la producción en masa con un coste razonable debido a numerosas características asociadas a los métodos de preparación del mismo. Los óxidos de litio y manganeso tales como LiMnO_2 y LiMn_2O_4 tienen la desventaja de una corta vida útil por ciclo.

30

Recientemente, se han investigado métodos para usar fosfato de litio y metal de transición como material activo catódico. El fosfato de litio y metal de transición se divide a grandes rasgos en $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ que tiene una estructura NASICON y LiMPO_4 que tiene una estructura de olivino, y se ha descubierto que exhiben una estabilidad superior a alta temperatura, en comparación con el LiCoO_2 convencional. Hasta la fecha, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ es el compuesto más ampliamente conocido con estructura NASICON, y LiFePO_4 y $\text{Li}(\text{Mn, Fe})\text{PO}_4$ son los compuestos más ampliamente conocidos con estructura de olivino.

35

Entre los compuestos con estructura de olivino, LiFePO_4 tiene una alta tensión de 3,5 V una alta densidad aparente de $3,6 \text{ g/cm}^3$, en comparación con el litio, y tiene una capacidad teórica de 170 mAh/g y exhibe una estabilidad superior a alta temperatura, en comparación con el cobalto (Co), y utiliza Fe barato, siendo de ese modo altamente aplicable como material activo catódico para baterías secundarias de litio.

40

Sin embargo, LiFePO_4 exhibe baja conductividad eléctrica, causando de ese modo desventajosamente un aumento de la resistencia interna de las baterías, cuando se usa como material activo catódico. Este aumento también conduce a un aumento en el potencial de polarización, cuando se cierran los circuitos eléctricos, y de ese modo a una disminución en la capacidad de la batería.

45

A este respecto, la técnica anterior que incluye el documento de Publicación de Solicitud de Patente Japonesa N° 2001-110414 desvela la incorporación de un material conductor en fosfato metálico de tipo olivino para mejorar la conductividad.

50

Sin embargo, LiFePO_4 se prepara generalmente mediante un método en fase sólida o un método hidrotérmico que usa Li_2CO_3 o LiOH como fuente de litio. Estos métodos tienen la desventaja de que se produce un gran volumen de Li_2CO_3 durante la cocción debido a las fuentes de litio y de carbono añadidas para mejorar la conductividad eléctrica.

55

Tal Li_2CO_3 se puede descomponer tras la carga o reaccionar con una solución electrolítica para producir CO_2 gaseoso, generando de ese modo desventajosamente una cantidad excesiva de gas durante el almacenamiento o los ciclos. Esto también causa desventajosamente un fenómeno de hinchado y un empeoramiento de la estabilidad a alta temperatura.

60

Por lo tanto, existe una necesidad en aumento de fosfato de litio y hierro tal como LiFePO_4 que exhiba una conductividad eléctrica superior, mientras que mantenga una cantidad mínima de Li_2CO_3 .

65

El documento de Patente WO-A-2008/067677 desvela una composición que comprende partículas de óxido complejo que tienen un depósito de carbono conductor no en polvo en al menos una parte de su superficie. El método de preparación comprende la nanomolienda de partículas de óxido complejo o de partículas de precursores del óxido complejo, en el que se añade un precursor de carbono orgánico a las partículas de óxido o a las partículas precursoras del óxido antes, durante o después de la nanomolienda, y pirolizado de la mezcla obtenida de ese modo; y adición opcional de un agente estabilizante a las partículas de óxido o a las partículas precursoras del óxido antes, durante o después de la nanomolienda. La etapa de nanomolienda se lleva a cabo en un molino de vidrio sobre partículas dispersadas en un disolvente vehiculo.

DENIS Y. W. YU *et al.*: "Impurities in LiFePO₄ and Their Influence on Material Characteristics", Journal of The Electrochemical Society, vol. 155, N° 7, 1 de enero de 2008, páginas A526-A530 desvela un material de LiFePO₄ de tipo olivino que comprende un 3 % en peso de Li₃PO₄ que está exento de Li₂CO₃. El material se fabricó mediante síntesis hidrotérmica. KIM D K *et al.*: "Effect of synthesis conditions on the properties of LiFePO₄ for secondary lithium batteries", Journal of Power sources, ELSEVIER SA, CH, vol. 159, N° 1, 13 de septiembre de 2006, páginas 237-240, desvela también un material de LiFePO₄ de tipo olivino que comprende un 3 % en peso de Li₃PO₄ que está exento de Li₂CO₃. El material se produjo mediante reacción en estado sólido.

El documento de Patente EP 1 198 019 A2 desvela materiales de LiFePO₄ que comprenden diversas cantidades de Li₃PO₄ que están dentro del intervalo de un 0,1 a un 5 % en peso. El material se produjo mediante reacción estado sólido.

Sumario de la invención

Por lo tanto, la presente invención se ha realizado para solucionar los problemas anteriores u otros problemas técnicos que aún están por resolver.

Como resultado de una diversidad de estudios y experimentos amplios y exhaustivos para solucionar los problemas que se han descrito anteriormente, los inventores de la presente invención han descubierto que el fosfato de hierro y litio que tiene una estructura cristalina de olivino, que contiene Li₃PO₄ y una cantidad mínima de Li₂CO₃ puede disminuir el fenómeno de hinchamiento y de ese modo mejorar no solo la estabilidad a alta temperatura, sino también las propiedades de velocidad debidas a una alta conductividad iónica. Basándose en este descubrimiento, se ha completado la presente invención.

Breve descripción de las figuras

Los anteriores y otros objetivos, características y otras ventajas de la presente invención se entenderán con mayor claridad a partir de la siguiente descripción detallada tomada en conjunto con las figuras acompañantes, en las que:

la Figura 1 es un gráfico que muestra los resultados del análisis de rayos X de Co del LiFePO₄ preparado en los Ejemplos para confirmar la presencia de Li₃PO₄ en el Ejemplo Experimental 2;

la Figura 2 es un gráfico que muestra las variaciones de pH de acuerdo con las cantidades de HCl añadidas para el Ejemplo 1, el Ejemplo Comparativo 1 y Li₃PO₄ puro en el Ejemplo Experimental 1;

la Figura 3 es un gráfico que muestra el mantenimiento de la capacidad con un aumento en la cantidad de C para las baterías del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 en el Ejemplo Experimental 1;

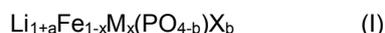
la Figura 4 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga con un aumento en los ciclos para las baterías del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 en el Ejemplo Experimental 3; y

la Figura 5 es un gráfico que muestra las propiedades de almacenamiento a alta temperatura para las baterías de los Ejemplos 1 y 4 y el Ejemplo Comparativo 1 en el Ejemplo Experimental 3.

Descripción detallada

1. Fosfato de hierro y litio de tipo olivino

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se pueden conseguir los anteriores y otros objetivos mediante la provisión de un fosfato de hierro y litio de tipo olivino que tiene una composición representada por la siguiente Fórmula I, que comprende de un 0,1 a un 5 % en peso de Li₃PO₄, basado en el peso total del compuesto, y que no comprende nada de Li₂CO₃ o, si está presente, que comprende Li₂CO₃ en una cantidad inferior a un 0,25 % en peso:



en la que:

M se selecciona entre Al, Mg, Ti y las combinaciones de los mismos;

X se selecciona entre F, S, N y las combinaciones de los mismos;
 $-0,5 \leq a \leq +0,5$;
 $0 \leq x \leq 0,5$; y
 $0 \leq b \leq 0,1$; y

5 en la que el fosfato de hierro y litio de tipo olivino está en la forma de partículas secundarias que tienen una porosidad de un 15 a un 40 %, formándose las partículas secundarias mediante agregación de partículas primarias.

10 El fosfato de hierro y litio comprende una cantidad extremadamente pequeña de carbonato de litio, disminuyendo de ese modo la generación de gas y exhibiendo estabilidades superiores a alta temperatura y de almacenamiento. Además, el fosfato de hierro y litio comprende Li_3PO_4 que tiene una estabilidad electroquímica, una estabilidad térmica y una conductividad iónica considerablemente superiores, exhibiendo ventajosamente de ese modo excelentes propiedades de velocidad, cuando se usa como material activo catódico para baterías secundarias de litio. Como tal, la idea de que la incorporación de Li_3PO_4 en el fosfato de hierro y litio causa una mejora en la
 15 conductividad eléctrica del mismo es nueva.

Como se ha mencionado anteriormente, el Li_2CO_3 se puede formar mediante reacción de un material de carbono añadido para mejorar la conductividad con iones litio, o puede ser un precursor de litio residual sin reaccionar. Es preferente que el contenido de Li_2CO_3 sea tan bajo como sea posible. En particular, el fenómeno de hinchamiento puede aumentar cuando está presente Li_2CO_3 en una cantidad no inferior a un 0,25 % en peso. Por lo tanto, el Li_2CO_3 está presente preferentemente en una cantidad inferior a un 0,25 % en peso, más preferentemente, no superior a un 0,1,1% en peso.

Mientras tanto, Li_3PO_4 exhibe una estabilidad electroquímica considerablemente excelente y una estabilidad térmica superior. Por lo tanto, Li_3PO_4 puede mejorar la estabilidad a alta temperatura del fosfato de hierro y litio de tipo olivino sin inducir reacciones secundarias en las baterías y empeorar las propiedades de carga/descarga de las mismas. Además, Li_3PO_4 puede mejorar la conductividad iónica, compensando ventajosamente de ese modo la baja conductividad del fosfato de hierro y litio de tipo olivino y mejorando las propiedades de velocidad de las baterías. Cuando Li_3PO_4 está presente en una cantidad que excede un 5 % en peso, la capacidad de la batería empeora desventajosamente en especificaciones equivalentes. Por lo tanto, se requiere que el Li_3PO_4 esté presente en una
 25 cantidad de un 0,1 a un 5 % en peso.

El Li_3PO_4 se puede añadir por separado o se puede formar en el proceso de preparación del fosfato de hierro y litio mediante un método hidrotérmico supercrítico.

35 El fosfato de hierro y litio de tipo olivino que comprende una cantidad apreciable de Li_3PO_4 y que comprende nada o muy poco de Li_2CO_3 de acuerdo con la presente invención tiene un pH de 8,5 a 11,5, más preferentemente de 10,0 a 11,5.

40 En una realización preferente, el contenido de Li_3PO_4 y de Li_2CO_3 se puede medir mediante valoración de pH.

Más específicamente, el contenido de Li_3PO_4 y de Li_2CO_3 se puede determinar por mezcla de 10 g de una muestra con 100 ml de agua destilada, seguido de agitación durante 5 minutos, filtración y valoración con un ácido tal como HCl.

45 La solución (100 ml) contiene básicamente todo el Li_3PO_4 y el Li_2CO_3 de la muestra. Alternativamente, la solución se puede preparar mediante remojo y decantación repetidos de la muestra (10 g). Este caso no depende en gran medida de factores tales como el tiempo total durante el que se añade la muestra.

50 Los expertos en la materia entenderán que la clase, concentración, nivel de pH, etc. del ácido usado para la valoración se puede variar de forma adecuada, según sea necesario. Se pretende que estas variaciones estén dentro del alcance de la invención.

Es preferente que la mayoría del Li_2CO_3 y del Li_3PO_4 esté presente en la superficie de las partículas de fosfato de hierro y litio de tipo olivino. Esto es debido a que, en el caso en el que está presente Li_3PO_4 en la superficie de las partículas, el Li_3PO_4 puede mejorar de forma ventajosa y eficaz la conductividad iónica mientras que, en el caso en el que está presente Li_2CO_3 en las partículas de fosfato de hierro y litio de tipo olivino, es difícil retirar las partículas. Mientras tanto, el fosfato de hierro y litio de tipo olivino tiene la siguiente composición de Fórmula I:



en la que M se selecciona entre Al, Mg, Ti y las combinaciones de los mismos;
 X se selecciona entre F, S, N y las combinaciones de los mismos;
 $-0,5 \leq a \leq +0,5$, $0 \leq x \leq 0,5$, y $0 \leq b \leq 0,1$.

65

En la Fórmula I, cuando a, b y x están fuera del intervalo definido anteriormente, se pueden empeorar la conductividad, la capacidad o las propiedades de velocidad o el fosfato de hierro y litio puede perder su estructura de olivino.

5 En la Fórmula I, x puede ser cero y el elemento metálico, M, es un elemento opcional, la cual estaría representada por $\text{Li}_{1+a}\text{FePO}_4$. Cuando el fosfato de hierro y litio contiene M, la estructura cristalina de olivino se vuelve ventajosamente altamente estable, mejorando de ese modo la conductividad eléctrica. Sin embargo, es indeseable que M esté presente en una cantidad de 0,5 o superior, debido a que puede inducir un empeoramiento de la capacidad.

10 Ejemplos preferentes de fosfato de hierro y litio incluyen, pero no se limitan a, LiFePO_4 , Li(Fe,Mn)PO_4 , Li(Fe,Co)PO_4 , y Li(Fe,Ni)PO_4 .

15 En algunos casos, con el fin de aumentar la conductividad, el fosfato de hierro y litio se puede revestir con un material conductor seleccionado entre carbono, metales preciosos, metales, polímeros conductores y las combinaciones de los mismos. En particular, ventajosamente, el fosfato de hierro y litio revestido con carbono puede mejorar eficazmente la conductividad, sin aumentar mucho los costes y el peso de preparación.

20 Además, la forma del fosfato de hierro y litio de tipo olivino no se limita de forma particular. Preferentemente, el fosfato de hierro y litio de tipo olivino puede tener una forma esférica en vista de la densidad de compactación.

25 En una realización preferente, el fosfato de hierro y litio de tipo olivino puede ser partículas secundarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 5 a 40 μm formadas por agregación de partículas primarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 100 a 300 nm.

30 Cuando el diámetro medio de partícula de las partículas primarias es excesivamente alto, se empeora desventajosamente la conductividad iónica. Por otra parte, unas partículas primarias que tengan un diámetro medio de partícula excesivamente pequeño son difíciles de preparar.

35 Además, cuando el diámetro medio de partícula de las partículas secundarias es excesivamente alto, es indeseable dado que la porosidad entre las partículas secundarias aumenta y se degrada la densidad de compactación. Por otra parte, cuando el diámetro medio de partícula de las partículas secundarias es excesivamente bajo, es indeseable dado que las partículas no pueden ejercer la eficacia del proceso. En particular, las partículas secundarias tienen preferentemente un diámetro medio de partícula de 5 a 40 μm , en vista de la mezcla de la suspensión y la lisura de la superficie del electrodo. Es indeseable que las partículas secundarias tengan un diámetro medio de partícula de 40 μm o superior, debido a que se produce lentamente una precipitación tras la mezcla de la suspensión.

40 Ventajosamente, el uso del fosfato de hierro y litio de tipo olivino en la forma de partículas secundarias permite la reducción de las cantidades de aglutinante y disolvente que se usan para preparar un electrodo, acortando los períodos de mezcla y secado y mejorando de ese modo la eficacia del proceso.

45 Las partículas secundarias tienen una porosidad de un 15 a un 40 %. Estas partículas secundarias con alta porosidad pueden llegar a deformarse parcialmente durante el prensado en la preparación del electrodo y convertirse en partículas primarias, mejorando de ese modo la conductividad eléctrica. En consecuencia, se puede maximizar la capacidad y la densidad de energía de los electrodos y de las baterías. De acuerdo con la presente invención, el fosfato de hierro y litio de tipo olivino se puede preparar mediante un método hidrotérmico supercrítico.

50 Más específicamente, la preparación del fosfato de hierro y litio se puede llevar a cabo de acuerdo con las siguientes etapas (a) a (c):

(a) mezclar de forma primaria materiales de partida con un agente alcalinizante para precipitar hidróxido de metal de transición;

55 (b) mezclar de forma secundaria agua supercrítica o subcrítica con la mezcla obtenida en la etapa (a) para sintetizar óxido compuesto de metal y litio y secar la misma; y

(c) calcinar el óxido compuesto de metal y litio.

60 En la etapa (a), se puede usar, como precursor de litio, uno de los ingredientes Li_3PO_4 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 o similar. Se puede usar como precursor de hierro (Fe) un compuesto que contiene hierro divalente tal como FeSO_4 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o FeCl_2 . Se puede usar como precursor de fósforo (P) una sal de amonio tal como H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ o P_2O_5 .

65 Además, el agente alcalinizante puede ser hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo o un compuesto de amoníaco.

En la etapa (b), el agua supercrítica o subcrítica puede tener una temperatura de 200 a 700 °C a una presión de 180 a 550 bar (18 a 55 MPa). En la etapa (c), la temperatura de calcinación puede ser de 600 a 1200 °C.

Además, el fosfato de hierro y litio en la forma de partículas secundarias se puede preparar por secado de una mezcla que consiste en partículas primarias que tienen un diámetro de partícula predeterminado, un aglutinante y un disolvente, seguido de agregación. Preferentemente, las partículas primarias y el aglutinante están presentes en la mezcla en una cantidad de un 5 a un 20 % en peso y de un 5 a un 20 % en peso, respectivamente, con respecto al peso del disolvente. La porosidad de las partículas secundarias se puede controlar variando la proporción entre las partículas primarias y el disolvente. Ejemplos del disolvente usado en la etapa pueden incluir todos los disolventes orgánicos incluyendo disolventes polares tales como agua y disolventes no polares. Ejemplos del aglutinante usado en la etapa incluyen, pero no se limitan a, sacarosa y azúcares basados en lactosa, polímeros basados en PVDF o PE y coques que son solubles en un disolvente polar.

El secado y la preparación de las partículas secundarias se puede llevar a cabo al mismo tiempo mediante diversos métodos conocidos en la técnica, incluyendo secado por pulverización, secado en lecho fluido, secado por vibración, etc. En particular, es preferente el secado por pulverización rotatoria, debido a que permite la preparación de partículas secundarias en forma de esfera y de ese modo mejora la densidad de compactación.

El secado se puede llevar a cabo de 120 a 200 °C en atmósfera de un gas inerte (por ejemplo, Ar, N₂).

2. Mezcla catódica

La presente invención proporciona una mezcla catódica que comprende el fosfato de hierro y litio como material activo catódico. Además del material activo catódico, la mezcla catódica puede comprender opcionalmente un material conductor, un aglutinante, una carga y similares.

El material conductor se añade habitualmente en una cantidad de un 1 a un 30 % en peso, basado en el peso total del compuesto que incluye el material activo catódico. Se puede usar cualquier material conductor sin limitación particular siempre que tenga una conductividad adecuada sin que cause cambios químicos adversos en la batería secundaria fabricada. Como ejemplos de los materiales conductores que se pueden usar en la presente invención, se puede hacer mención a materiales conductores, incluyendo grafito tal como grafito natural o artificial; negros de humo tales como negro de humo, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono y fibras metálicas; polvos metálicos tales como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; patillas conductoras tales como óxido de cinc y titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; y derivados de polifenileno.

El aglutinante es un componente que ayuda a la unión de un material activo a un material conductor y al colector de corriente. El aglutinante se añade habitualmente en una cantidad de un 1 a un 30 % en peso, basado en el peso total del compuesto que incluye el material activo anódico. Ejemplos del aglutinante incluyen polivinilideno, alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno propileno y dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno y butadieno, fluorocaucho y diversos copolímeros.

La carga es un componente que se usa para inhibir la expansión del electrodo. No existe ninguna limitación particular para la carga, siempre que no cause cambios químicos adversos en la batería fabricada y sea un material fibroso. Como ejemplos de la carga, se pueden usar polímeros de olefina tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos tales como fibras de vidrio y fibras de carbono.

Mientras tanto, el material activo catódico puede estar compuesto por el fosfato de hierro y litio de tipo olivino de acuerdo con la presente invención solo, o en combinación con otros óxidos compuestos de metal de transición y litio.

Ejemplos del óxido compuesto de metal de transición y litio incluyen, pero no se limitan a, compuestos estratificados tales como óxido de cobalto y litio (LiCoO₂) y óxido de litio y níquel (LiNiO₂), o compuestos sustituidos con uno o más metales de transición; óxidos de manganeso tales como los compuestos de Fórmula Li_{1+y}Mn_{2-y}O₄ (0 ≤ y ≤ 0,33), LiMnO₃, LiMn₂O₃ y LiMnO₂; óxido de cobre y litio (Li₂CuO₂); óxidos de vanadio tales como LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅ y Cu₂V₂O₇; óxidos de níquel litiados de tipo sitio de Ni de Fórmula LiNi_{1-y}M_yO₂ (M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, y 0,01 ≤ y ≤ 0,3); óxidos compuestos de litio y manganeso de Fórmula LiMn_{2-y}M_yO₂ (M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, y 0,01 ≤ y ≤ 0,1), o Fórmula Li₂Mn₃MO₈ (M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn₂O₄ en la que una parte del Li está sustituida con iones de metales alcalinotérreos; compuestos de disulfuro; y Fe₂(MoO₄)₃.

3. Cátodo

La presente invención proporciona un cátodo en el que se aplica la mezcla catódica a un colector.

El cátodo para las baterías secundarias se puede preparar por aplicación de la suspensión obtenida por mezcla de la mezcla catódica con un disolvente tal como NMP a un colector de corriente catódico, seguido de secado y prensado

con rodillo.

El colector de corriente catódico se fabrica generalmente para que tenga un espesor de 3 a 500 μm . No existe ninguna limitación particular para el colector de corriente catódico, siempre que tenga una conductividad adecuada sin causar cambios químicos adversos en la batería fabricada. Como ejemplos del colector de corriente catódico, se puede hacer mención al acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón sinterizado, y aluminio o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio o plata. Si fuera necesario, estos colectores de corriente también se pueden procesar para que formen irregularidades finas en la superficie de los mismos de modo que aumente la fuerza adhesiva a los materiales activos catódicos. Además, los colectores de corriente se pueden usar en diversas formas incluyendo películas, láminas, láminas metálicas, redes, estructuras porosas, espumas y tejidos no tejidos.

4. Batería secundaria de litio

La presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende un electrodo que comprende un colector de corriente que tiene la mezcla catódica de la invención aplicada sobre el mismo. La batería comprende preferentemente un cátodo, un ánodo, un separador, y un electrolito no acuoso que contiene sal de litio.

Por ejemplo, el ánodo se prepara por aplicación de una mezcla anódica que comprende un material activo anódico a un colector de corriente anódico, seguido de secado. La mezcla anódica puede comprender los ingredientes mencionados anteriormente, es decir, el material conductor, el aglutinante y la carga.

El colector de corriente anódico se fabrica generalmente para que tenga un espesor de 3 a 500 μm . No existe ninguna limitación particular para el colector de corriente anódico, siempre que tenga una conductividad adecuada sin causar cambios químicos adversos en la batería fabricada. Como ejemplos del colector de corriente anódico, se puede hacer mención al cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, y cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio o plata, y aleaciones de aluminio-cadmio. De forma similar al colector de corriente catódico, si fuera necesario, estos colectores de corriente también se pueden procesar para que formen irregularidades finas en la superficie de los mismos de modo que aumente la fuerza adhesiva a los materiales activos anódicos. Además, los colectores de corriente se pueden usar en diversas formas que incluyen películas, láminas, láminas metálicas, redes, estructuras porosas, espumas y tejidos no tejidos.

El separador se interpone entre el cátodo y el ánodo. Se usa como separador una película aislante delgada que tiene una alta permeabilidad iónica y resistencia mecánica. El separador tiene por lo general un diámetro de poro de 0,01 a 10 μm y un espesor de 5 a 300 μm . Se usan como separadores láminas o tejidos no tejidos hechos de un polímero de olefina tal como polipropileno y/o fibras de vidrio o polietileno, que tienen resistencia química e hidrofobicidad. Cuando se emplea como el electrolito un electrolito sólido tal como un polímero, el electrolito sólido también puede servir como separador además de como electrolito.

El electrolito no acuoso que contiene sal de litio está compuesto por un electrolito no acuoso y una sal de litio. Se puede utilizar como el electrolito no acuoso una solución electrolítica no acuosa, electrolito sólido y electrolito sólido inorgánico.

Como solución electrolítica no acuosa que se puede usar en la presente invención se puede hacer mención, por ejemplo, a disolventes orgánicos no próticos tales como N-metil-2-pirolidiona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxi Franc, 2-metil tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metil sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo.

Como ejemplos del electrolito sólido orgánico utilizado en la presente invención, se puede hacer mención a derivados de polietileno, derivados de óxido de polietileno, derivados de óxido de polipropileno, polímeros de éster de ácido fosfórico, lisina de poliagitación, sulfuro de poliéster, alcohol polivinílico, fluoruro de polivinilideno, y polímeros que contienen grupos de disociación iónicos.

Como ejemplos del electrolito sólido inorgánico utilizado en la presente invención, se puede hacer mención a nitruros, haluros y sulfatos de litio tales como Li_3N , LiI , Li_5Nl_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ y $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$.

La sal de litio es un material que es fácilmente soluble en el electrolito no acuoso mencionado anteriormente y puede incluir, por ejemplo, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborano de litio, sal de ácido carboxílico alifático inferior y litio, tetrafenilborato e imida de litio.

Además, con el fin de mejorar las características de carga/descarga y retardo de llama, se pueden añadir al electrolito no acuoso, por ejemplo, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glime, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzono, azufre, colorantes de quinona imina, oxazolidinona N-sustituída, imidazolidina N,N-sustituída, etilenglicol dialquil éter, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio o similares. Si fue necesario, con el fin de impartir incombustibilidad, el electrolito no acuoso puede incluir además disolventes que contienen halógenos tales como tetracloruro de carbono y trifluoruro de etileno. Además, con el fin de mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, el electrolito no acuoso puede incluir además dióxido de carbono gaseoso.

5. Método para analizar el fosfato de hierro y litio

Un método para confirmar si un fosfato de hierro y litio que tiene una composición de Fórmula I y una estructura cristalina de olivino contiene o no Li_3PO_4 usa difracción de rayos X de un elemento que tiene una $K\alpha$ de 1,6 a 2. El elemento que tiene una $K\alpha$ de 1,6 a 2 puede ser cobalto (Co) o hierro (Fe).

El Li_3PO_4 se caracteriza por que no es fácilmente detectable mediante difracción de rayos X de Cu o $K\alpha$ debido a interferencias. Por lo tanto, los inventores de la presente invención confirmaron a través de diversos intentos que el uso de difracción de rayos X que utiliza un elemento que tiene una $K\alpha$ de 1,6 a 2 permite un análisis eficaz de la presencia de Li_3PO_4 .

Además, un método para ensayar la cantidad de Li_2CO_3 y/o de Li_3PO_4 presente en el fosfato de hierro y litio que tiene una composición de Fórmula I y una estructura cristalina de olivino comprende mezclar 10 g de una muestra con 100 ml de agua destilada, agitar la mezcla durante 5 a 10 minutos, filtrar la mezcla de reacción, valorar el filtrado con ácido y medir el pH de la solución resultante.

El método para medir el contenido de Li_2CO_3 o Li_3PO_4 con una precisión considerablemente alta se puede conseguir mediante valoración de pH.

Se puede llevar a cabo repetidamente remojo y decantación para permitir que el Li_2CO_3 o el Li_3PO_4 contenidos en la muestra estén presentes en el agua destilada y de ese modo mejore la precisión del contenido. Este proceso no depende mayormente de factores tales como el tiempo de adición de muestra.

No existe ninguna limitación en el ácido usado en la valoración. Es preferente el HCl.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá con mayor detalle por referencia a los siguientes ejemplos.

En los presentes ejemplos, el contenido de base soluble en agua presente en un polvo se midió de acuerdo con el siguiente método:

[Ejemplos 1-6 y Ejemplo Comparativo 1]

Se bombeó una solución acuosa que contenía 0,5 moles de sulfato de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 0,55 moles de fosfato a una primera mezcladora a una presión de 270 bar (27 MPa) y a una velocidad de 10 ml/min a temperatura ambiente, y se bombeó a la misma una solución que contenía agua y amoníaco e hidróxido de litio (NH_3 0,05 mol, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 mol) a una presión predeterminada y a una velocidad de 10 ml/min a temperatura ambiente. Se añadió una solución acuosa al 1 % de sacarosa ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, p/p) a la solución acuosa de sulfato de hierro. Se bombeó agua ultrapura a aproximadamente 450 °C a una segunda mezcladora a una presión de 270 bar (27 MPa) y a una velocidad de 120 ml/min. Se dejó reposar el compuesto resultante en el reactor a 380 °C durante 15 segundos, y a continuación se enfrió y se concentró. El concentrado resultante se secó en un secador por pulverización a 150 °C y se calcinó en un horno en atmósfera de nitrógeno a 700 °C durante 10 horas para preparar el fosfato de hierro y litio (LiFePO_4) del Ejemplo 1.

Los fosfatos de hierro y litio de los Ejemplos 2 a 6 y del Ejemplo Comparativo 1 se prepararon de la misma forma que en el Ejemplo 1, aunque variando el pH, como se expone en la siguiente Tabla 1, mediante el control de la cantidad de amoníaco añadido.

[Ejemplo Experimental 1] Medida del contenido de Li_2CO_3 y Li_3PO_4 (valoración de pH)

En primer lugar, se agitaron 10 g de las partículas de fosfato de hierro y litio preparadas en los Ejemplos 2 a 6 y el Ejemplo Comparativo 1 en 100 ml de agua destilada durante 5 minutos, seguido de filtración. A continuación, se añadió solución 0,1 M de HCl al filtrado resultante, la mezcla se sometió a valoración de pH con agitación y se registró el pH en función del tiempo. Este experimento se llevó a cabo hasta que se alcanzó pH 3 o inferior, y se determinó adecuadamente el caudal de modo que la valoración durara de aproximadamente 20 a 30 minutos. El contenido de base soluble en agua se calculó a partir de la cantidad de ácido usado, hasta que se alcanzó pH 5 o

inferior y la base soluble en agua se caracterizó mediante los comportamientos del perfil de pH.

Los resultados obtenidos de ese modo se muestran en la siguiente Tabla 1, y en la Figura 2 se muestra un gráfico que muestra la variación de pH en función de la cantidad de HCl añadido para el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 y Li_3PO_4 puro.

< Tabla 1 >

	PH inicial	Ingrediente principal	Cantidad detectada (% en peso)
Ej. 2	11,30	Li_3PO_4	0,23
Ej. 3	10,90	Li_3PO_4	0,10
Ej. 4	10,55	Li_2CO_3 , Li_3PO_4	0,16
Ej. 5	10,44	Li_2CO_3 , Li_3PO_4	0,12
Ej. 6	10,31	Li_2CO_3 , Li_3PO_4	0,13
Ej. Comp. 1	8,45	Li_2CO_3	0,29

10 Como se puede observar a partir de la Tabla 1 anterior, los fosfatos de hierro y litio de acuerdo con los Ejemplos de la presente invención tienen al menos un pH de 8,5, preferentemente, al menos un pH de 10,0.

[Ejemplo Experimental 2] Confirmación de la presencia de Li_3PO_4 (difracción de rayos X de Co)

15 Con el fin de confirmar la presencia de Li_3PO_4 , el LiFePO_4 el preparado en los diversos Ejemplos se analizó mediante rayos X de Co y los resultados obtenidos de ese modo se muestran en la Figura 1.

20 Como se puede observar a partir de la Figura 1, aunque el LiFePO_4 sintetizado en condiciones supercríticas y/o súper/subcríticas contiene impurezas, solo se forma Li_3PO_4 . Los rayos X de Cu no pueden confirmar de forma precisa si el LiFePO_4 contiene o no impurezas debido al ruido causado por el Fe. Por lo tanto, la estructura de las impurezas se puede confirmar de forma precisa mediante análisis de rayos X de Co, como se muestra en la Figura 1.

25 Las impurezas pueden permanecer en la síntesis convencional de LiFePO_4 , dado que se usa un exceso de compuestos que contienen Li y P para la reacción hidrotérmica. Sin embargo, como se puede observar a partir del análisis de DRX en la Figura 1, en la síntesis supercrítica solo se forma Li_3PO_4 o se forma Li_2CO_3 en una cantidad extremadamente pequeña. Por otra parte, de acuerdo con un método (por ejemplo, método de fase sólida) en el que se asegura cristalinidad, mientras se produce la cocción, Li, Fe y P reaccionan con carbono, cuando reaccionan entre sí, acarreado inevitablemente de ese modo la formación de una cantidad relativamente grande de Li_2CO_3 .

30 [Ejemplo Experimental 3] Ensayos característicos

35 Se fabricaron baterías secundarias usando el fosfato de hierro y litio de los Ejemplos 1 y 2 y del Ejemplo Comparativo 1 como materiales activos catódicos y se ensayaron para propiedades tales como propiedades de velocidad o propiedades de alta temperatura.

40 Específicamente, se añadieron un 90 % en peso de fosfato de hierro y litio como material activo catódico, un 5 % en peso de Super-P como material conductor y un 5 % en peso de PVdF como aglutinante a NMP (N-metil-2-pirrolidona) para preparar una suspensión de mezcla catódica. La suspensión de mezcla catódica se revistió sobre una superficie de una lámina de aluminio, seguido de secado y prensado, para fabricar un cátodo.

45 Se añadieron un 95 % en peso de material activo anódico, un 1,5 % en peso de Super-P como material conductor y un 3,5 % en peso de PVdF como aglutinante a NMP como disolvente, para preparar una suspensión de mezcla anódica. La suspensión de mezcla anódica se revistió sobre una superficie de una lámina de aluminio, seguido de secado y prensado, para fabricar un ánodo.

50 El cátodo y el ánodo se laminaron usando cellguard™ como separador para fabricar un montaje de electrodos y se añadió un electrolito no acuoso de litio que contenía LiPF_6 1 M en un disolvente mixto de carbonato cíclico y lineal al montaje de electrodos para fabricar una batería (batería de polímero 423450).

Las baterías fabricadas con los materiales activos catódicos del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 se midieron para la tasa de mantenimiento de capacidad con un aumento en la tasa C, y los resultados obtenidos de ese modo se muestran como un gráfico en la Figura 3. Como se puede observar a partir de la Figura 3, la batería de la

presente invención (Ejemplo 1) exhibió un mantenimiento de la capacidad considerablemente superior con un aumento en la tasa C, en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.

5 Además, las baterías se midieron para la capacidad de descarga con un aumento en los ciclos y los resultados obtenidos de ese modo se muestran en la Figura 4. Como se puede observar a partir de la Figura 4, la batería de acuerdo con la presente invención (Ejemplo 1; representado por la curva superior del gráfico) exhibió propiedades de ciclo superiores, en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.

10 Además, las baterías preparadas con los materiales activos catódicos de los ejemplos 1 a 4 y el Ejemplo Comparativo 1 se midieron para las propiedades de almacenamiento a alta temperatura y los resultados obtenidos de ese modo se muestran en un gráfico de la Figura 5. Las propiedades de almacenamiento a alta temperatura se midieron colocando baterías completamente cargadas en una cámara a una temperatura elevada de 90 °C durante 4 horas y midiendo las variaciones de espesor en las baterías a temperatura ambiente. Como se puede observar a partir de la Figura 5, las baterías de acuerdo con la presente invención (Ejemplos 1 y 4) experimentaron un aumento de espesor considerablemente pequeño en función del tiempo, en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.

15 Los resultados demuestran que las baterías de acuerdo con la presente invención exhiben propiedades de tasa, propiedades de ciclo, y propiedades de almacenamiento alta temperatura excelentes.

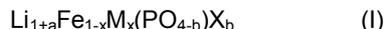
20 **Aplicabilidad industrial**

25 Como es evidente a partir la descripción anterior, el fosfato de hierro y litio de acuerdo con la presente invención comprende una cantidad apropiada de Li_3PO_4 y una cantidad extremadamente pequeña de Li_2CO_3 , impartiendo ventajosamente de ese modo estabildades de almacenamiento a alta temperatura así como propiedades de estabilidad y tasa a baterías secundarias de litio, cuando se usa como material activo catódico para las baterías secundarias de litio.

REIVINDICACIONES

1. Un fosfato de hierro y litio de tipo olivino que tiene una composición representada por la siguiente Fórmula (I) y que comprende de un 0,1 a un 5 % en peso de Li_3PO_4 y menos de un 0,25 % en peso de Li_2CO_3 :

5



en la que:

M es Al, Mg, Ti o una combinación de los mismos;

10

X es F, S, N o una combinación de los mismos;

$-0,5 \leq a \leq +0,5$;

$0 \leq x \leq 0,5$; y

$0 \leq b \leq 0,1$; y

caracterizado por que

15

el fosfato de hierro y litio de tipo olivino está en la forma de partículas secundarias que tienen una porosidad de un 15 a un 40 %, formándose las partículas secundarias mediante agregación de partículas primarias.

2. Un fosfato de hierro y litio de tipo olivino de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene no más de un 0,1 % en peso de Li_2CO_3 .

20

3. Un fosfato de hierro y litio de tipo olivino de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un pH de 8,5 a 11,5.

4. Un fosfato de hierro y litio de tipo olivino de acuerdo con la reivindicación 3, que tiene un pH de 10,0 a 11,5.

25

5. Un fosfato de hierro y litio de tipo olivino de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los contenidos de Li_3PO_4 y Li_2CO_3 se miden mediante valoración de pH.

6. Un fosfato de hierro y litio de tipo olivino de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el Li_3PO_4 y/o el Li_2CO_3 están presentes en su mayor parte sobre la superficie de las partículas de fosfato de hierro y litio.

30

7. Un fosfato de hierro y litio de tipo olivino de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas secundarias tienen un diámetro medio de partícula (D_{50}) de 5 a 40 μm y las partículas primarias tienen un diámetro medio de partícula de 100 a 300 nm.

35

8. Una mezcla catódica que comprende un fosfato de hierro y litio de tipo olivino de acuerdo con cualquier reivindicación precedente como material activo catódico.

9. Una batería secundaria de litio que comprende un electrodo que comprende un colector de corriente que tiene una mezcla catódica de acuerdo con la reivindicación 8 aplicada sobre el mismo.

40

10. Un método para producir un fosfato de hierro y litio de tipo olivino como se define en la reivindicación 1, comprendiendo el método:

(a) mezclar de forma primaria materiales de partida con un agente alcalinizante para precipitar hidróxido de metal de transición;

45

(b) mezclar de forma secundaria agua supercrítica o subcrítica con la mezcla obtenida en la etapa (a) para sintetizar óxido compuesto de metal y litio, y secar la misma; y

(c) calcinar el óxido compuesto de metal y litio.

FIG. 1

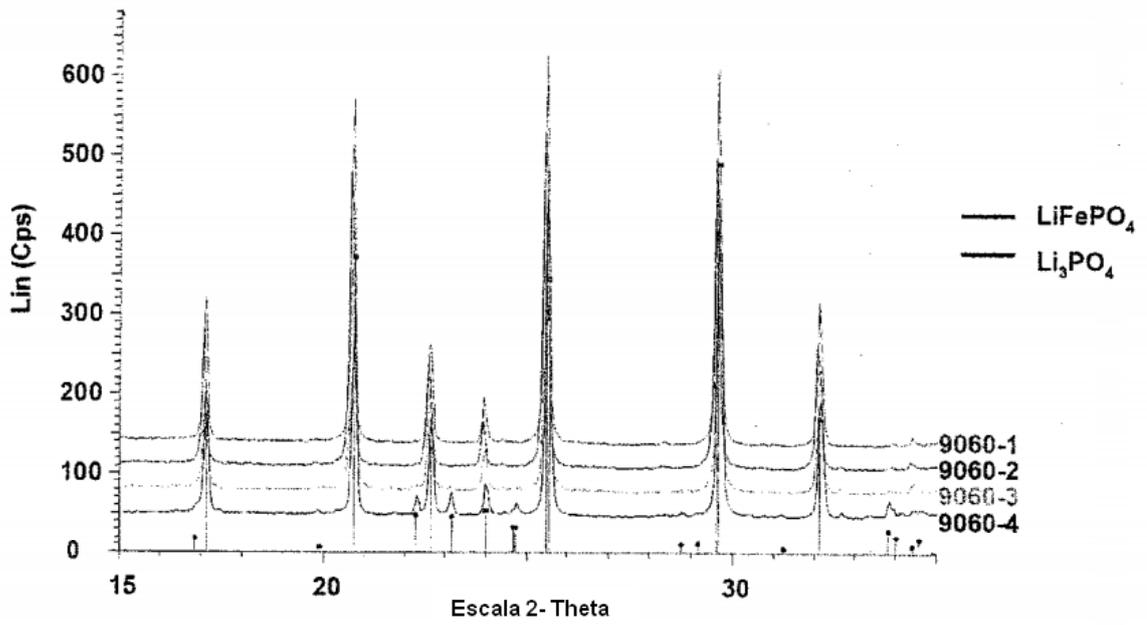


FIG. 2

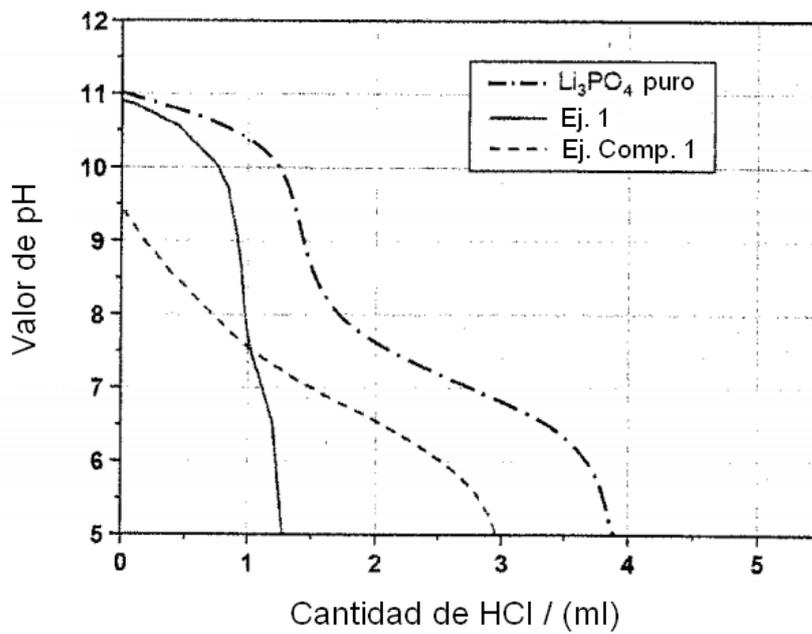


FIG. 3

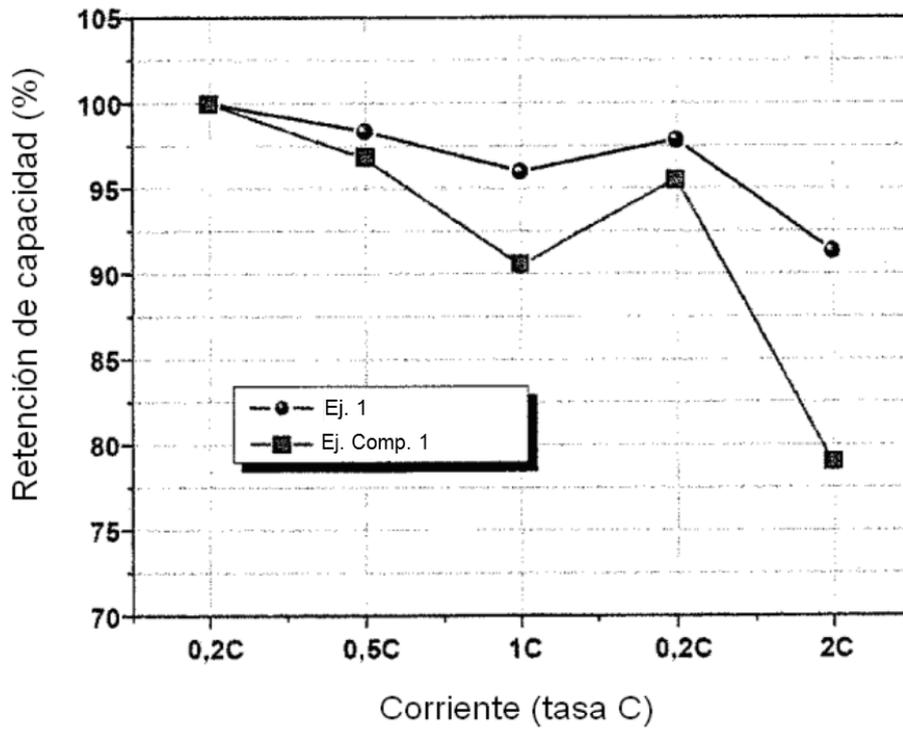


FIG. 4

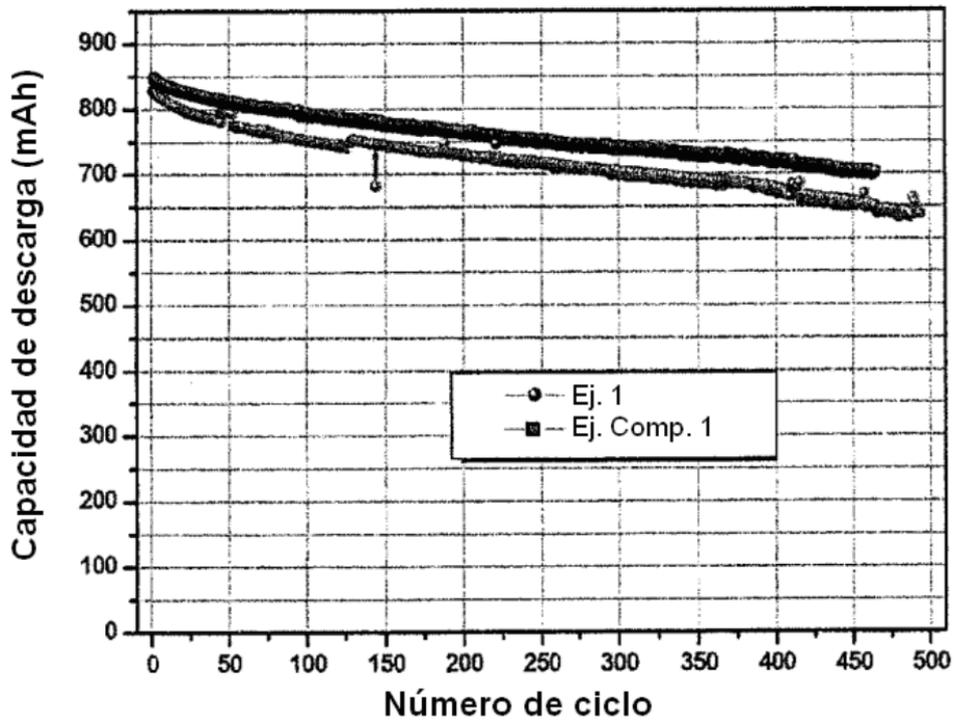


FIG. 5

