

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 250**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2011 E 11720856 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2630686**

54 Título: **Material catódico y batería de iones de litio del mismo**

30 Prioridad:

20.10.2010 IN DE20102494

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

21.05.2015

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL
RESEARCH (100.0%)**

**Anusandhan Bhawan Rafi Marg
New Delhi 110 001, IN**

72 Inventor/es:

**GOPUKUMAR, SUKUMARAN;
NITHYA, CHANDRASEKARAN;
THIRUNAKARAN, RAMASAMY;
SIVASHANMUGAM, ARUMUGAM;
DHAWAN, SUNDEEP KUMAR;
MATHUR, RAKESH BEHARI y
MAHESHWARI, PRIYANKA HEDA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 536 250 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material catódico y batería de iones de litio del mismo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un material catódico dispuesto en capas de alto voltaje, alto rendimiento $\text{LiM}_x\text{N}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, en el que x e y son valores positivos ($0,01 \leq x$, $y \leq 0,2$), M y N son dopantes y M es Mg divalente y N es Cu divalente basado en materiales de óxido de litio-cobalto usados actualmente sintetizados por procedimiento de microondas para baterías recargables de litio.

La presente invención se refiere adicionalmente a un material de cátodo de acuerdo con la reivindicación 1 $\text{LiM}_x\text{N}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ sintetizado por procedimiento de calentamiento por microondas para baterías secundarias de litio.

10 La presente invención se refiere también a batería de ion de litio que comprende el material catódico mencionado y material de ánodo de papel carbón de alto rendimiento (es decir, láminas de carbono texturadas de microfibras) como una fuente de energía para iluminación LED.

Antecedentes de la invención

15 En 1991, Sony anunció una clase nueva de baterías secundarias de litio, llamadas baterías de ion-litio, que tuvieron un fuerte impacto en la comunidad de baterías en todo el mundo debido a su voltaje de operación elevado. Ello consiste en dos materiales de intercalado de litio, uno para el electrodo negativo y otro para el electrodo positivo en una célula electroquímica. Combinación de los dos materiales de inserción de litio lleva a cabo la función básica de baterías de ion-litio. El desarrollo de baterías recargables de ion-litio de densidad de energía alta depende del desarrollo exitoso de materiales de electrodos de intercalación de alta energía.

20 Se pueden hacer referencias a la patente "US 2006/0078797" en la que el uso de ánodo de grafito y cátodo de $\text{Li}_8\text{V}_6\text{O}_{13}$ da la densidad energética de 140-280 Wh/kg.

La patente de los EE.UU. N.º: 7736809 B2 divulga el ensamblaje capa a capa del cátodo activo un material en el colector de corriente y el ánodo es el cobre depositado en litio que proporciona la densidad de energía de 140-180 Wh/kg.

25 Se pueden hacer referencias a la patente "US 7704637 B2" en la que la batería de litio da la capacidad de retención del 70-75 % después de 500 ciclos que usa los materiales activos convencionales para el ánodo y el cátodo, el separador es el elastómero poroso.

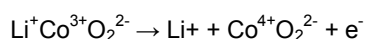
30 Los materiales del ánodo basado en carbono, principalmente coque de petróleo se han considerado como material de ánodo intercalante con 372 mAh/g como capacidad específica. En la actualidad el carbono de las baterías de ion litio normalmente está revestido sobre un colector de corriente de lámina de cobre. Este material da solo 150-170 mAh/g en una célula práctica.

Se pueden hacer referencias a la patente "US 7.285.358 B2" en la que la fuente de carbono comprende un carbono amorfo o un carbono cristalino que tiene un grosor que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 nm y produce rendimiento electroquímica buena.

35 Se pueden hacer referencias a la patente "US 2009/0117467 A1" en la que un material compuesto basado en plaquetas de grafeno a nano-escala, que presenta una capacidad específica excepcional y un ciclo de vida largo se ha divulgado. Se pueden hacer referencias a la patente "US 6.503.660 B2" en la que nanofibras de carbono gráfico cristalino compuestas de láminas de grafito que proporcionan capacidad de descarga y estabilidad de ciclo más altas se han divulgado. Sin embargo, todos los materiales de ánodo basados en grafito anteriores presentan gran cantidad de capacidad irreversible.

40 Óxidos de metales de transición litiados, a saber óxidos de metal de transición LiCoO_2 , LiMn_2O_4 y LiNiO_2 se consideraron principalmente como materiales catódicos para baterías de litio iónicas. LiNiO_2 posee problema de seguridad durante carga, causa dificultades tales como evolución del gas excesiva, aumento de la resistencia de las células, descomposición del electrolito etc. LiMn_2O_4 es uno de los materiales catódicos respetuosos con el medio ambiente que posee muchas ventajas tales como coste bajo, seguridad, precio y toxicidad baja. La principal desventaja es inestabilidad estructural. Debido a los problemas anteriores los investigadores pueden centrarse en mejorar la realización de los materiales catódicos de LiCoO_2 . Materiales de cátodos LiCoO_2 , introducidos primero por Mizushima et al. " Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density-K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 15 (1980) 783" en los 80, se usan con una estructura de capa como el material catódico preferido en la mayoría de las células iónicas de litio comerciales en vista de su facilidad de síntesis y alta reversibilidad aunque se están haciendo también estudios activos hacia su mejora.

Según tienen lugar la carga y la descarga, el número de valencia de Co en LiCoO_2 cambia como sigue:



Como es patente a partir de esta fórmula, LiCoO_2 contiene Co trivalente y ocasiona descarga según el Co trivalente se cambia a Co tetravalente. Sustituir otro elemento, que tiene tamaño pequeño, comparado con ion Co^{3+} conduce a contracción a lo largo del eje de las c que resulta en fallo mecánico de las partículas de LiCoO_2 y a deterioro de capacidad rápido "Al₂O₃ coated LiCoO₂ as cathode material for lithium ion batteries - L. Liu, Z. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Solid-State Ionics* 152-153 (2002) 341-346". Por lo tanto resulta difícil adquirir un material activo positivo altamente fiable con capacidad de descarga alta y disminución de capacidad baja.

Cho et al. "Novel LiCoO₂ cathode material with Al₂O₃ coating for lithium ion cell- J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3788" y "Zero strain intercalation cathode for rechargeable Li-Ion cell- J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 3367" y muchos otros investigadores lograron la capacidad reversible a altos voltajes por revestimiento con óxidos metálicos inactivos proporcionado de este modo buena estabilidad estructural durante ciclación. Otra aproximación es mejorar la estabilidad estructural así como la estabilidad de ciclación de los materiales por dopaje con cationes de metales no de transición "Synthesis and electrochemical performance of tetravalent doped LiCoO₂ in lithium rechargeable batteries- S. Gopukumar, Yonghyun Jeong, Kwang Bum Kim, *Solid-State Ionics* 159 (2003) 223-232", "Performance of LiM_{0.05}Co_{0.95}O₂ cathode materials in lithium rechargeable cells when cycled upto 4.5V - Meijing Zou, Masaki Yoshio, S. Gopukumar y Jun-ichi Yamaki, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1284", "Microwave assisted synthesis and electrochemical behaviour of LiMg_{0.1}Co_{0.9}O₂ for lithium rechargeable batteries- C. N. Zaheena, C. Nithya, R. Thirunakaran, A. Sivashanmugam, S. Gopukumar, *Electrochim. Acta* 54 (10) (2009) 2877-2882", "On the Li_xCo_{1-y}Mg_yO₂ system upon deintercalation; electrochemical, electronic properties and 7Li MAS NMR studies- S. Levasseur, M. Menetrier, C. Delmas, *J. Power Sources* 112 (2) (2002) 419-427", "Preparation and electrochemical characterization of lithium cobalt oxide nano particles by modified sol-gel method- Ramdas B. Khomane, Amit C. Agrawal, B.D. Kulkarni, S. Gopukumar, A. Sivashanmugam, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 2494" y "Influence of Aluminium doping on the properties of LiCoO₂ and LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ oxides- S. Castro-García, A. Castro-Coucerio, M.A. Senaris-Rodríguez, F. Soulette, C. Julien, *Solid-State Ionics* 156 (2003) 15-26". Muchas patentes y publicaciones han sugerido estos enfoques de revestimiento pero esta mejora para baterías comerciales no resolvió suficientemente los problemas de alto voltaje y temperaturas elevadas. H. Y. Xu et al. "Microwave assisted synthesis and electrochemical behaviour of LiMg_{0.1}Co_{0.9}O₂ for lithium rechargeable batteries- C. N. Zaheena, C. Nithya, R. Thirunakaran, A. Sivashanmugam, S. Gopukumar, *Electrochim. Acta* 54 (10) (2009) 2877-2882", W. Luo et al. "Synthesis, characterization and thermal stability of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}-zMg_zO₂, LiNi_{1/3}-zMn_{1/3}Co_{1/3}Mg_zO₂, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}-zCo_{1/3}Mg_zO₂- W. Luo, F. Zhou, X. Zhao, Z. Lu, X. Li, J. R. Dahn, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1164" y R. Vasanthi et al. "Synthesis and characterization of non-stoichiometric compound LiCo_{1-x}yMgxAl_yO₂ (0.03<x and y<0.07) for lithium battery application- R. Vasanthi, I. Ruthmangani, S. Selladurai, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 953" comunicaron que Mg es uno de los dopantes efectivos, que incrementan la estabilidad estructural durante ciclación debido al efecto de sostenimiento con pilares. Sin embargo, el voltaje de desconexión superior se incrementa > 4,3 V frente a la capacidad Li/Li⁺, la capacidad gradualmente disminuye debido al co-dopante no adecuado. Deepa et al. "Synthesis and electrochemical behaviour of copper doped manganate and cobaltate cathode material for lithium batteries- S. Deepa, N. S. Arvindan, C. Sugadev, R. Tamilselvi, M. Sakthivel, A. Sivashanmugam, S. Gopukumar, *Bull. Electrochem.* 15 (1999) 381-384" y M. Zou et al. "Synthesis of High-voltage (4.5V) cycling doped LiCoO₂ for use in lithium rechargeable cells- Meijing Zou, Masaki Yoshio, S. Gopukumar, Jun-ichi Yamaki, *Chem. Mater.* 15 (15) (2003) 4699-4702" investigaron Cu como uno de los dopantes efectivos para incrementar la estabilidad de ciclación a voltajes altos.

En la actualidad las baterías de litio iónicas se cargan normalmente a 4,2 V y proporcionan la capacidad de descarga de 130-140 mAhg⁻¹. Incrementar el voltaje de carga de baterías basadas en óxido de litio-cobalto a 4,3, 4,4 y 4,5 V frente a Li/Li⁺ incrementará significativamente la capacidad reversible a 160, 170 y 190 mAhg⁻¹. Cho et al. "Novel LiCoO₂ cathode material with Al₂O₃ coating for lithium ion cell- J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3788" lograron esta capacidad reversible a voltajes altos a través de revestimiento con óxidos metálicos inactivos proporcionando de este modo buena estabilidad estructural durante ciclación.

Sin embargo, las aproximaciones de revestimiento no resuelven suficientemente los problemas de voltaje alto y temperaturas elevadas para baterías comerciales. Con el fin de superar estos problemas, la sustitución elemental es una de las mejores aproximaciones para lograr la capacidad reversible más elevada. Muchos investigadores "The negative and positive structural effects of Ga doping in the electrochemical performance of LiCoO₂- S.M. Lala, L.A. Montoro, V. Lemos, M. Abbate, J.M. Rosolen, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 7-13", "Synthesis and electrochemical performance of tetravalent doped LiCoO₂ in lithium rechargeable batteries- S. Gopukumar, Yonghyun Jeong, Kwang Bum Kim, *Solid-State Ionics* 159 (2003) 223-232", "Structural and thermal properties of LiNi_{0.6-x}Mg_xCo_{0.25}Mn_{0.15}O₂ cathode materials- P. Y. Liao, J. G. Duh, H. S. Sheu, *J. Power Sources* 183 (2008) 766", "Microwave synthesis and electrochemical properties of LiCo_{1-x}M_xO₂ (M = Al and Mg) cathodes for Li-ion rechargeable batteries- P. Elumalai, H.N.Vasan, N. Munichandraiah, *J. Power Sources* 125 (2004) 77, Effects of Sn doping on the structural and electrochemical properties of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode materials- Xiaoling Ma, Chiwei Wang, Jinguo Cheng, Jutang Sun, *Solid State Ionics* 178 (2007) 125" y "La doped LiCoO₂ with high rate capability- P. Ghosh, S. Mahanty, R. N. Basu, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1654" investigaron cationes metálicos de dopaje tales como Ti, Zr, Mg, Ni, Al, Sn, Ga e iones metálicos de tierras raras tales como La etc. Se pueden hacer referencias a la patente US 2004-91780 A1, en la que la adición de LiF y LiOH a hidróxidos mezclados antes de una reacción en el estado sólido se divulga. La presente invención divulga un material nuevo con capacidad alta y mejor ciclabilidad adoptando enfoque dopante mixto que implica combinación de cationes específica.

Se pueden hacer referencias a la patente "US 2002-14222 A1" en la que se dopan los halógenos hasta LiCoO_2 altamente cristalino. Sin embargo, estos halógenos no actúan como un buen dopante debido a que se ha divulgado que la adición de LiF incrementa inicialmente la capacidad pero gradualmente disminuye. La adición de MgF_2 debe ser adecuada para materiales basados en espinela o en Li-Ni-Mn-Co , pero no está recomendada para LiCoO_2 . La Patente de los Estados Unidos N.º: 6613479 divulga el dopaje de flúor a material de LiMnO_2 , sin embargo, el material está para prepararse en gas inerte a temperatura baja y tiene también poca cristalinidad.

Debido a los muchos problemas en las aproximaciones anteriores, se encuentra que el enfoque dopante mixto es el mejor procedimiento, lo que proporciona mejor rendimiento de ciclación como se sugiere por pocos investigadores "Synthesis, characterization and thermal stability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{-zMg}_2\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{-zMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mg}_2\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{-zCo}_{1/3}\text{Mg}_2\text{O}_2$ - W. Luo, F. Zhou, X. Zhao, Z. Lu, X. Li, J. R. Dahn, Chem. Mater. 22 (2010) 1164", "Synthesis and characterization of non-stoichiometric compound $\text{LiCo}_{1-x}\text{-yMg}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.03 < x$ and $y < 0.07$) for lithium battery application- R. Vasanthi, I. Ruthmangani, S. Selladurai, Inorg. Chem. Commun. 6 (2003) 953" y "Effects of Sn doping on the structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials- Xiaoling Ma, Chiwei Wang, Jinguo Cheng, Jutang Sun, Solid State Ionics 178 (2007) 125".

Se ha comunicado que Mg es uno de los dopantes efectivos, lo que incrementa la estabilidad estructural durante el ciclado durante el efecto de sostenimiento con pilares. Sin embargo, el voltaje de desconexión por encima de 4,3 V Vs Li/Li^+ , disminuye la capacidad gradualmente debido a los co-dopantes no compatibles. Deepa et al. "Synthesis and electrochemical behaviour of copper doped manganate and cobaltate cathode material for lithium batteries- S. Deepa, N. S. Arvindan, C. Sugadev, R. Tamilselvi, M. Sakthivel, A. Sivashan- mugam, S. Gopukumar, Bull. Electrochem. 15 (1999) 381-384" y M. Zou et al. "Performance of $\text{LiM}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ cathode materials in lithium rechargeable cells when cycled upto 4.5V - Meijing Zou, Masaki Yoshio, S. Gopukumar, and Jun-ichi Yamaki, Chem. Mater. 17 (2005) 1284" investigaron Cu como uno de los dopantes efectivos para incrementar la estabilidad de ciclación a voltajes altos.

Objetivo de la invención

El principal objetivo de la presente invención es proporcionar un material catódico dispuesto en capas de alto voltaje, alto rendimiento $\text{LiM}_x\text{N}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, en el que x e y son valores positivos ($0,01 \leq x, y \leq 0,2$), M y N son dopantes y M es Mg divalente y N es Cu divalente para baterías iónicas recargables de litio.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un material catódico adecuado para recargar la batería iónica de litio.

Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar un óxido de litio-cobalto altamente ordenado con dopantes mezclados adecuados que ofrecen estabilidad estructural buena durante ciclación a altos voltajes.

Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar un material catódico capaz de dar capacidad de descarga buena/razonable de $160\text{-}230 \text{ mAhg}^{-1}$ a velocidad de 0,2C (C es la capacidad total del material activo presente en el electrodo y la capacidad se drena a velocidad de 1/5 h es decir, velocidad de 0,2 h) y que presente eficiencia de ciclación excelente del 90-95 % después de 50 ciclos cuando se cicla entre 2,9-4,6 V.

Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar un ánodo de papel carbón en estado natural grafitico que tenga textura de microfibras.

Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar un material de ánodo de papel carbón autónomo capaz de dar capacidad de descarga buena/razonable de $200\text{-}240 \text{ mAhg}^{-1}$ a velocidad de 0,2C (C es la capacidad total del material activo presente en el electrodo y la capacidad se drena a velocidad de 1/5 h es decir, velocidad de 0,2 h) y que presenta estabilidad de ciclación excelente del 90-97 % incluso después 100 ciclos cuando se cicla entre 0,01 a 1,5 V y capacidad irreversible baja de $5\text{-}7 \text{ mAhg}^{-1}$.

Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar un ensamblaje de baterías iónicas de litio que combinan el material catódico citado y material de ánodo de papel carbón y un electrolito compatible para actuar como una fuente de energía para iluminación LED.

Aún otra realización de la presente invención es proporcionar una batería de ion litio cargable tanto a partir de energía de red eléctrica como a partir de energía solar.

Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar una batería iónica de litio de configuración de pilas de botón 2016 capaz de dar capacidad de descarga de $70\text{-}90 \text{ mAhg}^{-1}$ a velocidad de 1C (C es la capacidad total de material activo presente en el electrodo y la capacidad se drena a velocidad de 1 h) y que presenta estabilidad de ciclación excelente del 95-98 % incluso después de 200 ciclos cuando se cicla entre 2,9-4,1 V.

Sumario de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona un material catódico distribuido en capas de alto rendimiento, alto voltaje de óxido de litio-cobalto dopado doblemente de fórmula $\text{LiM}_x\text{N}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ en el que x e y son valores positivos ($0,01 \leq x, y \leq 0,2$), M y N son dopantes y M es Mg divalente y N es Cu divalente.

En realización adicional de la presente invención, hay procedimiento de etapa única para la preparación de material de cátodo distribuido en capas de alto rendimiento, voltaje alto por procedimiento de calentamiento de microondas y el citado procedimiento comprende las etapas de:

- 5 i. mezclar sales de litio, cobre, magnesio y cobalto en la proporción en peso que varía entre 1: 0,6: 0,05: 3,3 hasta 1: 0,5: 0,2: 3,3;
- ii. disolver la mezcla según se obtiene en la etapa (i) en agua en la proporción que varía entre 1: 1 a 1,5 :2,0 para obtener una solución de iones metálicos;
- 10 iii. agitar la solución de iones metálicos como se obtiene en la etapa (ii) continuamente con la velocidad de 300 a 450 rpm a temperatura en el intervalo de 80-100 °C durante un periodo de 2 a 3 horas para obtener una solución concentrada;
- iv. transferir la solución concentrada según se obtiene en la etapa (iii) a un plato de porcelana o crisol de sílice y situado en el centro de una placa de rotación de horno de microondas;
- v. irradiar la solución según se obtiene en la etapa (iv) con energía al 100 % y frecuencia de microondas de 1.500-2.450 MHz durante periodo en el intervalo de 30 a 40 minutos;
- 15 vi. secar la solución irradiada como se obtiene en la etapa (v) en un horno de aire a temperatura en el intervalo de 100 a 120 °C durante un periodo en el intervalo de 2-4 horas;
- vii. moler en mortero la solución seca como se obtiene en la etapa (vi) durante un periodo en el intervalo de 2 a 4 horas en aire para obtener material catódico distribuido en capas de alto rendimiento, de voltaje alto puro de fase.

20 En aún otra realización de la presente invención, dicho procedimiento se lleva a cabo sin implicar calcinaciones adicionales después de la etapa vi.

En aún otra realización de la presente invención, batería iónica de litio que comprende material catódico y material de ánodo en la que el material catódico comprende óxido de litio-cobalto dopado doblemente según se reivindica en la reivindicación 1 y material de ánodo comprende papel carbón.

En aún otra realización de la presente invención, el papel carbón usado es lámina de carbono texturado de microfibras.

25 En aún otra realización de la presente invención, dicha batería es útil como una fuente de energía para iluminación LED.

En aún otra realización de la presente invención, dicha batería es cargable por medio de panel solar y cargable en una hora y capaz de servir para iluminar LED durante una hora.

Breve descripción de los dibujos

30 Figura 1 representa las primeras curvas de carga/descarga de lámina de carbono (0,3-0,35 mm) a velocidad de 0,2 y de 1C.

Figura 2 representa el número de ciclo frente a las curvas de capacidad de descarga de lámina de carbono a velocidad de 0,2 y 1C.

35 Figura 3 muestra las curvas de carga y descarga iniciales de materiales activos positivos $\text{LiMg}_{0,015}\text{Cu}_{0,185}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$, $\text{LiMg}_{0,035}\text{Cu}_{0,165}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$ y $\text{LiMg}_{0,049}\text{Cu}_{0,151}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$.

Figura 4 representa el número de ciclo frente a las curvas de capacidad de descarga de material de cátodo de $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ a velocidad de 0,2C.

Figura 5 representa las primeras curvas de carga/descarga de célula iónica de litio.

Figura 6 representa el número de ciclo frente a las curvas de capacidad de descarga de célula iónica de litio..

40 Descripción en detalle de la invención

En la presente invención se ha desarrollado una nueva pila de botón de litio o de ion litio (2016) para aplicaciones comerciales como juguetes, alimentar luces de LED etc. La célula incluye un ánodo, una lámina de carbono autónoma y un óxido de cobalto distribuido en capas dopado doblemente como cátodo. La configuración celular de baterías iónicas de litio puede cargarse con energía de la red eléctrica/energía solar y puede iluminar bombillas LED compactas. La célula también incluye un separador en remojo de polipropileno de electrolitos entre el ánodo y el cátodo de tal forma que el ánodo, el cátodo y el separador se mantienen juntos para formar el dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica.

50 En la presente invención se usa una lámina de carbono autónoma como ánodo lo que obvia el uso de un colector de corriente de cobre dedicado normalmente usado en baterías iónicas de litio y también elimina completamente el procedimiento de revestimiento de suspensión lo que implica esencialmente una mezcla de diferentes ingredientes a saber, material conductor, material de unión y un agente de suspensión y permitiendo el procedimiento de revestimiento de este modo gran reducción en el coste. Adicionalmente, la lámina de carbono posee las siguientes

características físicas:

	Grosor	: 0,3-0,35 mm
	Densidad	: 0,5 g/cm ³
	Resistividad eléctrica	: < 0,005 Ωcm
5	Resistencia a flexión	: > 40 MPa
	Porosidad	: > 70 %
	Permeabilidad de gases	: 2,5-3,0 cm ³ /sec

Esta textura altamente porosa es útil en mantener el electrolito que es muy esencial para la movilidad iónica durante la descarga de carga. Adicionalmente, la resistividad muy baja de los materiales reduce la resistencia interna de la célula presentando de este modo capacidad de corriente alta.

Fig. 1 muestra las curvas de descarga iniciales de papel carbón a velocidad de 0,2 y 1C cuando se ciclan entre 0,01-1,5V. Las capacidades de descarga iniciales de la lámina de carbono están alrededor de 200-240 y de 100-140 mAh/g a velocidad de 0,2 y de 1C respectivamente. Una capacidad irreversible muy baja (< 5 mAh/g) se obtiene en ambos casos. Este procedimiento de carga/descarga está acoplado con intercalación y desintercalación de litio en las capas de carbono. Capacidad baja irreversible se debe a la formación de capa de SEI (Interfase de Electrolitos Sólidos) muy delgada, que consume cantidad pequeña de iones Li⁺.

Figura 2 muestra la variación de la capacidad de descarga a velocidad de 0,2 y 1C con el número de ciclos entre cuando se cicla entre 0,01-1,5 V. Al final del ciclo 50º, la lámina de carbono retiene el 90-97 % a velocidades de 0,2 y 1C. Esta estabilidad de ciclación excelente se logra debido a la capa SEI fina formada en el primer ciclo que ayuda a movimiento adicional de iones de Li⁺ al carbono texturado de fibras. La capacidad específica no es más que la capacidad de descarga por gramo de material activo.

La presente invención proporciona un material catódico distribuido en capas de alto rendimiento, alto voltaje para baterías de ion litio que comprenden óxido de cobalto litiado que tienen grupo de espacio, simetría R3-m que incluye el catión divalente de cobre y magnesio en los sitios de metales de transición. (R3-m es una notación cristalográfica para el material de óxido de litio-cobalto distribuido en capas). El catión de metal divalente proporciona estabilidad estructural y alta conductividad a los óxidos de cobalto de litio distribuidos en capas.

El óxido de litio-cobalto dopado doblemente tiene la fórmula general



en la que x e y son valores positivos ($0,01 \leq x, y \leq 0,2$)

30 M es magnesio (catión metálico alcalinotérreo divalente)

N es cobre (catión metálico de transición divalente).

La presente invención es para mejorar la estabilidad estructural así como la estabilidad de ciclación a altos voltajes sugiere la adición de catión de metal de transición divalente Cu y catión de metal alcalinotérreo Mg. Los cationes metálicos de transición divalente incrementan la estabilidad de ciclación a alto voltaje (4.6V) además el catión de metal alcalinotérreo divalente proporciona estabilidad estructural.

La presente invención incrementa la capacidad y proporciona buena estabilidad estructural así como buena estabilidad de ciclación a voltajes altos (4,6 V) debido a efectos dopantes mixtos de iones de Mg y Cu divalentes. Los dopantes incrementan el volumen celular, que proporciona más espacio para intercalación/desintercalación de litio y longitudes de camino de difusión de litio más cortas. Los dopantes (Mg y Cu) conducen a la presencia simultánea de Co⁴⁺ y a una extensión menor de iones de Co^{3+(1s)} de espín intermedio contribuyendo ambos a conductividad potenciada.

El presente material presenta rendimiento de alto voltaje superior a 4,6 V y disminución de capacidad baja (0,22 mAhg⁻¹ciclo⁻¹). El procedimiento para la síntesis de este óxido de litio-cobalto distribuido en capas de la fórmula general LiM_xN_yCo_{1-x-y}O₂ requiere 30 a 40 minutos y no requiere ninguna calcinación adicional, pero procedimiento convencional tal como procedimientos de sol-gel y procedimientos del estado sólido llevan más de de 8 horas o más. El procedimiento incluye generalmente cantidades estequiométricas de nitratos de litio, cobre, magnesio y cobalto para formar una solución homogénea e irradiada en horno de microondas durante 30-40 minutos.

Los materiales se fabricaron en cátodos para baterías secundarias de ion de litio usando el procedimiento conocido. Para la preparación del electrodo positivo (usando aditivo conocido y materiales aglutinantes), el material activo, el aditivo conductivo y el aglutinante en la proporción 80:10:10 se mezclan para formar suspensión y se dispersan sobre el colector de corriente. Un ejemplo de material aditivo conductivo es negro de acetileno, el aglutinante es fluoruro de

polivinilideno y el colector de corriente es lámina de aluminio. El rendimiento electroquímico del material catódico distribuido en capas con referencia a contraelectrodo de litio se presenta en figuras 3 y 4.

Figura 3 muestra la carga inicial y las curvas de descarga de materiales activos positivos de $\text{LiMg}_{0,015}\text{Cu}_{0,185}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$, $\text{LiMg}_{0,035}\text{Cu}_{0,165}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$ y $\text{LiMg}_{0,049}\text{Cu}_{0,151}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$. Las capacidades de descarga del ejemplo 1, 2 y 3 son 208, 230 y 190 mAhg^{-1} respectivamente. Las capacidades de descarga iniciales de los materiales dopados de cationes divalentes son superiores comparadas con las de los materiales de LiCoO_2 usados actualmente ($\sim 130 \text{mAhg}^{-1}$) y con las de otros materiales dopados. La capacidad alta de estos materiales se debe a la inserción de litio y las extracciones se completan a alto voltaje (4,6 V).

Figura 4 muestra el rendimiento de ciclación de los materiales distribuidos en capas $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ a velocidad 0,2C durante los 50 ciclos investigados. Las capacidades de descarga del ciclo 50 para $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ distribuido en capas son 185, 219 y 161 mAhg^{-1} en las muestras (x, y = 0,015, 0,185); (x, y = 0,035, 0,165) y (x, y = 0,049, 0,151) respectivamente. La retención de capacidad después de 50 ciclos es 88,9, 95,2 y 84,7 % respectivamente. La capacidad de descarga alta y la retención de capacidad de este material de óxido de cobalto distribuido en capas de acuerdo con la presente invención se debe a la estabilidad estructural y la conductividad mejora por la adición de dopantes. Los iones de Mg inactivos electroquímicamente dopados producen más iones Co^{4+} para compensación de carga. Debido a los radios iónicos mayores de Cu^{2+} (73 pm) y Mg^{2+} (72 pm) que Co^{3+} (54 pm), (pm: picómetros) se agranda el volumen de la célula unitaria, pero no se destruye la estructura reticular. Durante la inserción/extracción de litio, los dopantes protegen el electrodo positivo de $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{CO}_{1-x-y}\text{O}_2$ organizado en capas de contracción. Esta clase de efectos de pilares proporciona más espacio para el movimiento de los iones de litio. Simultáneamente se potencia la conductividad y el coeficiente de difusión de iones de litio se incrementa después del dopaje.

Tabla 1. Capacidades de descarga y capacidad de retención de materiales de $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{CO}_{1-x-y}\text{O}_2$

Número de muestra	Composición x, y	Capacidad de descarga (mAh/g) a velocidad de 0,2C		Capacidad de retención (%)
		Primer ciclo	50º ciclo	
1	0,015, 0,185	208	185	88,9
2	0,035, 0,165	230	219	95,2
3	0,049, 0,151	190	161	84,7

Figura 5 muestra las típicas curvas de carga y descarga en el primer ciclo de célula iónica de litio de configuración 2016 ensamblada usando ánodo de papel carbón fibroso y cátodo de $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ dispuesto en capas. Estas células se ciclaron entre 2,9-4,1 V a velocidad de 1C y dan capacidad de descarga de 70-90 mAhg^{-1} y ofrecen densidad de energía de 140-300 Wh/kg.

Figura 6 muestra el rendimiento de ciclación de 2016 pilas de botón iónicas de litio cicladas a velocidad de 1C durante 50 ciclos. Las células presentan un rendimiento de ciclación a lo largo de los 50 ciclos investigados con una eficiencia de ciclación del 95-98 %. Este rendimiento de ciclación excelente se debe a que el movimiento de Li^+ está potenciado por los dopantes adecuados presentes en el material catódico y también por la capa de SEI fina bien formada sobre la superficie del ánodo durante el procedimiento de carga/descarga inicial.

Tabla 2

Características	Material catódico	Material de ánodo	Batería iónica de litio
Capacidad de descarga*	180-230 mAhg^{-1} a velocidad de 0,2C	200-240 mAhg^{-1} a velocidad de 0,2C 100-140 mAh/g a velocidad de 1C	70-90 mAhg^{-1} a velocidad de 1C
Estabilidad/eficiencia cíclicas**	90-95 % después de 50 ciclos cuando se cicla entre 2,9-4,6 V.	90-97 % después de 50 ciclos cuando se cicla entre 0,01-1,5 V.	95-98 % después de 50 ciclos cuando se cicla entre 2,9-4,1 V.

* Capacidad dada por gramo de material activo

** Proporción de descarga para cambiar capacidad en porcentaje.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración del trabajo de la invención en la práctica real y por lo tanto no deben interpretarse para limitar el alcance de las presentes reivindicaciones.

Ejemplo 1**Preparación de material catódico****Preparación de $\text{LiMg}_{0.015}\text{Cu}_{0.185}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$**

5 Se llevaron a cabo síntesis de materiales $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 \leq x, y \leq 0,2$) mezclando materiales estequiométricos de LiNO_3 anhidro (6,895 g), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4,469 g), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3846 g) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (23,283 g), después se disolvieron en 100 ml de agua destilada de forma triple. La solución de iones metálicos resultante se agitó de forma continua a 300 rpm durante 2 horas en condición caliente (100 °C). La solución concentrada anterior se transfirió a porcelana y se situó en el centro de una placa rotativa de horno de microondas (Kenstar, India 2450 MHz, 1500 W). La solución se irradió a plena energía (energía de microondas al 100 % (frecuencia de microondas de 2450 MHz)) durante 35 minutos. Durante la reacción, los constituyentes químicos se calentaron rápidamente y se hizo presente un resplandor rojo dentro de la porcelana a lo largo de la reacción. Después de la finalización de la reacción el producto se secó en un horno de aire durante dos horas y el producto resultante se molió en mortero durante 2 horas en aire para obtener $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ puro de fase y partículas con tamaño submicrométrico. El material se mezcló con material conductor y aglutinante para hacerlo en forma de suspensión y se revistió sobre lámina de aluminio. Se prensó en caliente y se perforaron obstáculos de 18 mm.

Ejemplo 2**Preparación de material catódico de $\text{LiMg}_{0.035}\text{Cu}_{0.165}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$**

20 Se llevaron a cabo síntesis de materiales $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x, y \geq 0,2$) mezclando materiales estequiométricos de LiNO_3 anhidro (6,895 g), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,9864g), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,8674g) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (23,283 g), después se disolvieron en de agua destilada de forma triple (100 ml). La solución iónica metálica resultante se agitó de forma continua (300 rpm) en condición caliente (100 °C) durante 2 horas. La solución concentrada anterior se transfirió a porcelana y se situó en el centro de una placa rotativa de horno de microondas (Kenstar, India 2450 MHz, 1500 W). La solución se irradió a plena energía (energía de microondas al 100 % (frecuencia de microondas de 2450 MHz)) durante 35 minutos. Durante la reacción, los constituyentes químicos se calentaron rápidamente y se hizo presente un resplandor rojo dentro de la porcelana a lo largo de la reacción. Después de la finalización de la reacción el producto se secó en un horno de aire durante dos horas y el producto resultante se molió en mortero durante 2 horas en aire para obtener $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ puro de fase y partículas con tamaño de micrómetros. El material se mezcló con material conductor y aglutinante para hacerlo en forma de suspensión y se revistió sobre lámina de aluminio. Se prensó en caliente y se perforaron obstáculos de 18 mm.

Ejemplo 3**Preparación de material catódico de $\text{LiMg}_{0.049}\text{Cu}_{0.151}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$**

35 Se llevaron a cabo síntesis de materiales $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x \geq 0,1, y \leq 0,1$) mezclando materiales estequiométricos de LiNO_3 anhidro (6,895 g), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,648g), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,2564g) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (23,283 g), después se disolvió en 100 ml de agua destilada de forma triple. La solución de iones metálicos resultante se agitó de forma continua (300 rpm) durante 2 horas en condición caliente (100 °C). La solución concentrada anterior se transfirió a porcelana y se situó en el centro de una placa rotativa de horno de microondas (Kenstar, India 2450 MHz, 1500 W). La solución se irradió a plena energía (energía de microondas al 100 % (frecuencia de microondas de 2450 MHz)) durante 30 a 40 minutos. Durante la reacción, los constituyentes químicos se calentaron rápidamente y se hizo presente un resplandor rojo dentro de la porcelana a lo largo de la reacción. Después de la finalización de la reacción el producto se secó en un horno de aire durante dos horas y el producto resultante se molió en mortero durante 2 horas en aire para obtener $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ puro de fase y partículas con tamaño de micrómetros. El material se mezcló con material conductor y aglutinante para hacerlo en forma de suspensión y se revistió sobre lámina de aluminio. Se prensó en caliente y se perforaron obstáculos de 18 mm.

Ejemplo 4**Preparación de material de ánodo**

45 El papel carbón se sintetiza por tecnología de fabricación de papel bien conocida en la que la fibra de carbono está impregnada con una resina. El ánodo de lámina de carbono se usa directamente como material de ánodo y las láminas se perforan dentro del tamaño de 18 mm.

Ejemplo 5**Ensamblaje de pilas de botón y evaluación electroquímica**

50 Se ensamblaron pilas de botón de iones de litio dentro de guantera cargada de argón usando el electrodo positivo y el negativo según se preparan por los procedimientos citados y un separador de película de polipropileno intercalado

entre estos electrodos. El separador se remojó con una solución electrolítica de LiPF_6 1 M disuelta en un EC (carbonato de etileno)/DEC (carbonato de dietileno) disolvente en la proporción de 1:1. Las pilas de botón se sometieron a ciclación de carga y descarga a velocidades C durante 200 ciclos. Los experimentos se repitieron para resultados concordantes y los resultados típicos se presentaron en las figuras 5 y 6.

5 **Ejemplo 6**

Ensayos de campo usando energía solar

Algunas células se cambiaron por energía solar por medio de panel solar. La corriente de carga estaba entre 20-50 mA dependiendo de la intensidad del brillo solar del día y la corriente de descarga estaba a aproximadamente 30-15 mA. Las células pudieron ser cargables en una hora y pudieron servir para iluminar LED durante una hora.

10 **Ventajas de la invención**

- La presente invención proporciona material catódico dopado doblemente adecuado.
- La presente invención proporciona un procedimiento de síntesis de una etapa de material catódico.
- La presente invención proporciona material catódico de capacidad alta.
- La presente invención proporciona ánodo autónomo rentable.
- 15 • La presente invención proporciona capacidad irreversible muy baja.
- La presente invención proporciona procedimiento de ensamblaje simplificado.
- La presente invención proporciona ciclabilidad y reversibilidad excelentes.
- La presente invención proporciona pila de botón iónica de litio capaz de dar $70\text{-}90 \text{ mAhg}^{-1}$ a velocidad de 1C y de presentar estabilidad de ciclación excelente del 90-95 % incluso después de 50 ciclos cuando se ciclaron entre 2,9-4,1 V.
- 20 • La presente invención proporciona células iónicas de litio que son cargables tanto por energía de red eléctrica como por energía solar.
- Las células son adecuadas para alimentar luces de LED.

REIVINDICACIONES

1. Un óxido de litio-cobalto dopado doblemente distribuido en capas de fórmula $\text{LiM}_x\text{N}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ en la que x e y son valores positivos $0,01 \leq x, y \leq 0,2$, M y N son dopantes y M es Mg divalente y N es Cu divalente.
- 5 2. El óxido de litio-cobalto dopado doblemente distribuido en capas según la reivindicación 1, en el que x es 0,015 e y es 0,185, o x es 0,035 e y es 0,165, o x es 0,049 e y es 0,151.
3. Un procedimiento de preparación de material catódico distribuido en capas según la reivindicación 1, por procedimiento de calentamiento con microondas y el citado procedimiento comprende las etapas de:
- 10 i. mezclar sales de litio, cobre, magnesio y cobalto en la proporción en peso que varía entre 1:0,6:0,05:3,3 a 1:0,5:0,2:3,3;
- ii. disolver la mezcla como se obtiene en la etapa (i) en agua en la proporción que varía entre 1:1 a 1,5:2,0 para obtener solución de iones metálicos;
- 15 iii. agitar la solución de iones metálicos como se obtiene en la etapa (ii) continuamente con la velocidad de 300 a 450 rpm a temperatura en el intervalo de 80-100 °C durante el periodo de 2 a 3 horas para obtener una solución concentrada;
- iv. transferir la solución concentrada según se obtiene en la etapa (iii) a un plato de porcelana o crisol de sílice y situado en el centro de una placa de rotación de horno de microondas;
- v. irradiar la solución según se obtiene en la etapa (iv) con potencia al 100 % y frecuencia de microondas de 1.500-2.450 MHz durante un periodo en el intervalo de 30 a 40 minutos;
- 20 vi. secar la solución irradiada como se obtiene en la etapa (v) en un horno de aire a temperatura en el intervalo de 100 a 120 °C durante un periodo en el intervalo de 2-4 horas;
- vii. moler en mortero la solución seca como se obtiene en la etapa (vi) durante un periodo en el intervalo de 2 a 4 horas en aire para obtener material catódico distribuido en capas de alto rendimiento, de voltaje alto puro de fase.
- 25 4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo sin implicar calcinaciones adicionales después de la etapa vi.
5. Una batería de ion litio que comprende un material catódico que comprende el óxido de litio-cobalto dopado doblemente distribuido en capas según la reivindicación 1 y un material de ánodo que comprende papel carbón.
6. La batería de ion litio según la reivindicación 5, en la que el papel carbón usado es lámina de carbono texturado de microfibras.
- 30 7. La batería de ion litio según la reivindicación 5, en la que la batería es una batería de pilas de botón.
8. La batería de ion litio según la reivindicación 5, en la que la batería es recargable.
9. Uso de la batería de ion litio según la reivindicación 5, para alimentar una luz de LED.
10. Uso de la batería de ion litio según la reivindicación 5, para alimentar una luz de LED que comprende un panel solar, en el que dicha batería es cargable por medio del panel solar.

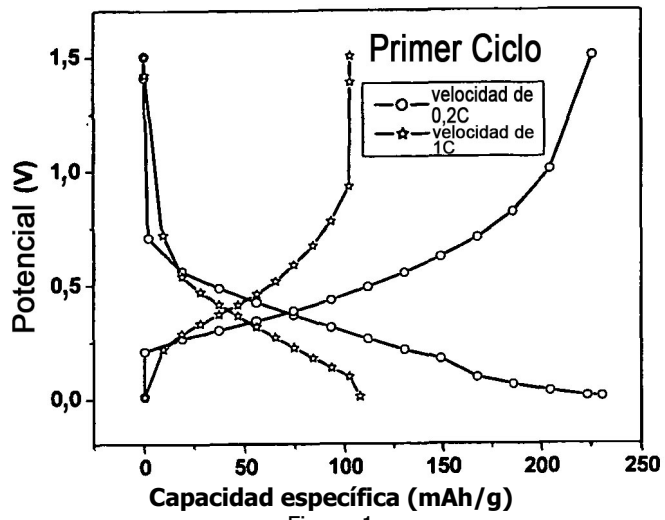


Figura 1

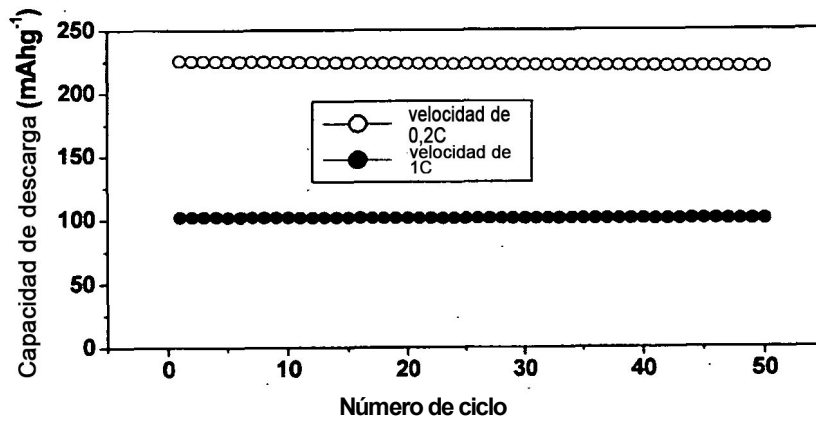


Figura 2

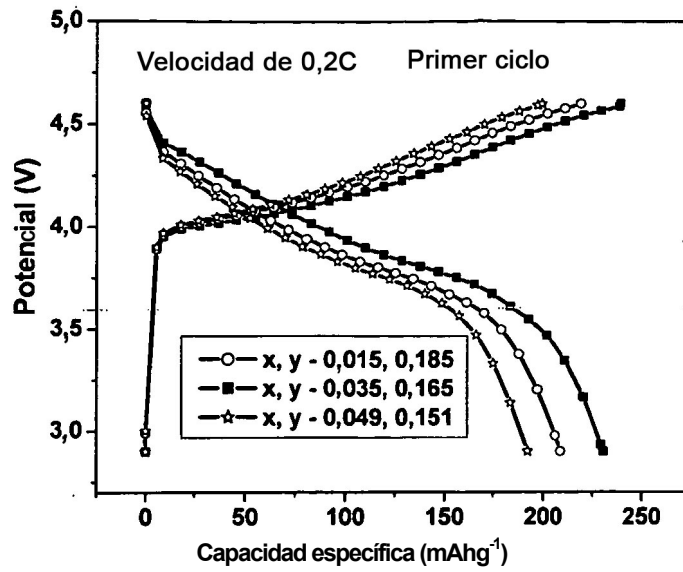


Figura 3

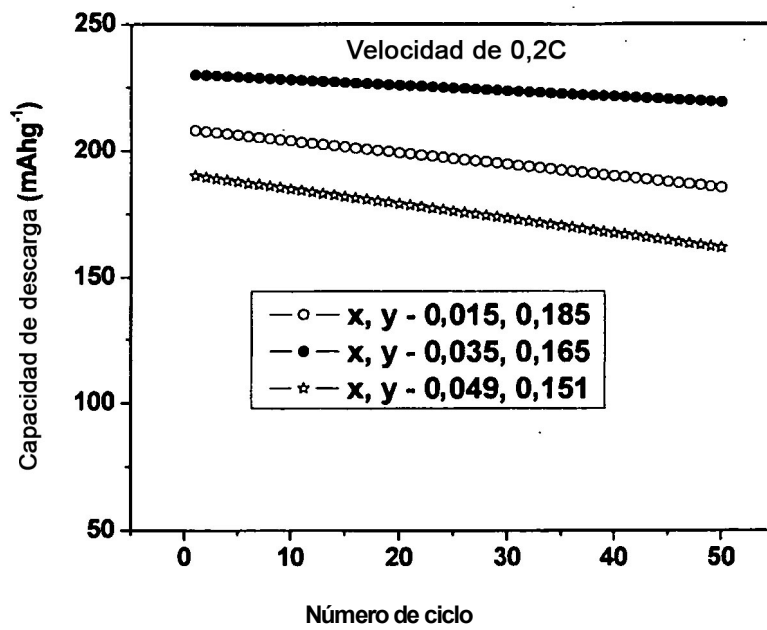


Figura 4

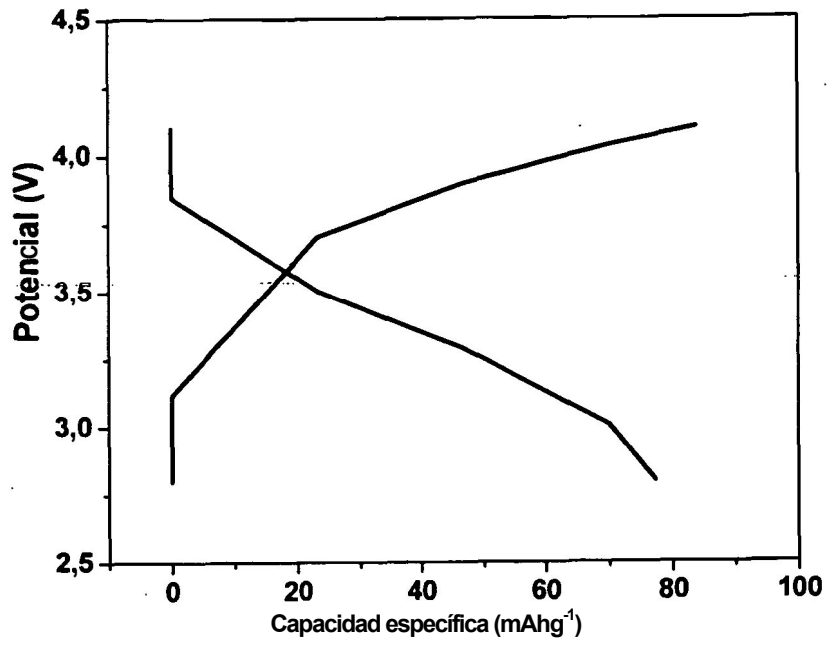


Figura 5

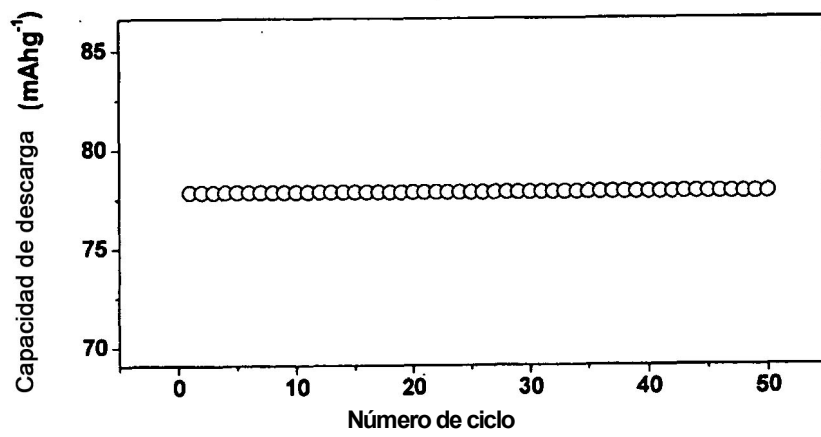


Figura 6