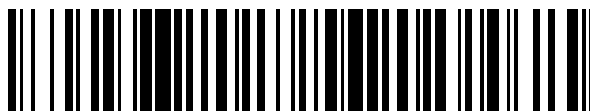


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 202**

51 Int. Cl.:

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2009** **E 09822200 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015** **EP 2360117**

54 Título: **Fosfato de hierro-litio que tiene una estructura de tipo olivino, y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

22.10.2008 KR 20080103562

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

16.07.2015

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 y
LEE, JI EUN

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 541 202 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-litio que tiene una estructura de tipo olivino, y método de preparación del mismo

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a fosfato de hierro-litio que tiene una estructura de tipo olivino y a un método para preparar el mismo. Más específicamente, la presente invención se refiere a un fosfato de hierro-litio de tipo olivino que se compone de partículas secundarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 5 a 100 μm , formadas mediante la agregación de partículas primarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 50 a 550 nm, en el que las partículas primarias y secundarias tienen una composición representada por la fórmula I a continuación y las partículas secundarias tienen una porosidad del 15 al 40%.

Antecedentes de la invención

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

Las baterías secundarias de litio usan generalmente un material carbonoso como material activo de ánodo. Además, se considera el uso de metales de litio, compuestos de azufre, compuestos de silicio, compuestos de estaño y similares como el material activo de ánodo. Mientras tanto, las baterías secundarias de litio usan generalmente óxido compuesto de cobalto y litio (LiCoO_2) como material activo de cátodo. Además, se ha considerado el uso de óxidos compuestos de litio y manganeso tales como LiMnO_2 que tiene una estructura cristalina en capas y LiMn_2O_4 que tiene una estructura cristalina de tipo espinela y óxido compuesto de litio y níquel (LiNiO_2) como el material activo de cátodo.

Actualmente, se usa LiCoO_2 debido a sus propiedades físicas superiores tales como vida útil por ciclo, pero tiene desventajas de baja estabilidad y alto coste debido al uso de cobalto, que presenta limitaciones en cuanto a los recursos naturales, y limitaciones de uso masivo como fuente de alimentación para automóviles eléctricos. LiNiO_2 no es adecuado para la aplicación práctica a la producción masiva a un coste razonable debido a muchas características asociadas con los métodos de preparación del mismo. Los óxidos de litio y manganeso tales como LiMnO_2 y LiMn_2O_4 tienen una desventaja de corta vida útil por ciclo.

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

Entre los compuestos con estructura de tipo olivino, LiFePO_4 tiene una alta tensión de 3,5 V y una alta densidad aparente de 3,6 g/cm^3 , en comparación con litio, tiene una capacidad teórica de 170 mAh/g y presenta estabilidad a alta temperatura superior, en comparación con cobalto (Co), y utiliza Fe económico, siendo por tanto altamente aplicable como el material activo de cátodo para las baterías secundarias de litio.

Sin embargo, LiFePO_4 tiene aplicación práctica limitada debido a las siguientes desventajas.

En primer lugar, LiFePO_4 presenta baja conductividad eléctrica, provocando por tanto de manera desventajosa un aumento en la resistencia interna de las baterías, cuando se usa como el material activo de cátodo. Este aumento también conduce a un aumento en el potencial de polarización, cuando se cierran circuitos eléctricos, y por tanto una disminución en la capacidad de la batería.

En segundo lugar, LiFePO_4 tiene una densidad menor que la de un material activo de cátodo general, teniendo por tanto una limitación porque no es posible aumentar considerablemente la densidad de energía de las baterías.

En tercer lugar, puesto que una estructura cristalina de tipo olivino, a partir de la que se desintercala litio, es extremadamente inestable, se bloquea un paso que permite que se escape el litio de la estructura cristalina y por tanto se retarda la velocidad de intercalación/desintercalación del litio.

A este respecto, la publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2001-110414 divulga la incorporación de un material conductor en fosfato metálico de tipo olivino para mejorar la conductividad y la publicación de patente japonesa n.º 2001-85010 divulga una tecnología para dopar con elementos electroquímicamente estables para estabilizar la estructura cristalina.

Sin embargo, estas tecnologías deterioran relativamente la velocidad volumétrica de un material activo de cátodo en baterías, disminuyendo por tanto la densidad de energía de las baterías. Por este motivo, estas tecnologías no pueden proporcionar una solución final. Además, la adición de un material conductor o elementos dopantes conlleva inevitablemente un procedimiento de adición o sustitución, aumentando por tanto de manera desventajosa los costes de fabricación y deteriorando la eficiencia del procedimiento.

En respuesta a esto, en las publicaciones de solicitud de patente japonesa n.ºs 2002-15735 y 2004-259470 se divulga una disminución de tamaño de los cristales de olivino a una escala nanométrica con el fin de acortar la distancia de movimiento de los iones litio y por tanto aumentar la capacidad de descarga.

Sin embargo, la fabricación de electrodos usando una partícula de tipo olivino de este tipo con un diámetro fino conlleva inevitablemente el uso de una gran cantidad de aglutinante, alargando por tanto de manera desventajosa el tiempo de mezclado de la suspensión y deteriorando la eficiencia del procedimiento.

Por consiguiente, existe una necesidad creciente de fosfato de hierro-litio tal como LiFePO_4 que presente conductividad eléctrica y densidad superiores así como eficiencia del procedimiento.

El documento WO 2008/067677 A1 divulga un método para preparar una composición de partículas de óxido complejo, la composición de partículas así preparada y su uso como material de electrodo. Esta composición comprende partículas de óxido complejo que tienen un depósito de carbono conductor no pulverulento sobre al menos parte de su superficie.

El documento US 2007/059598 A1 divulga un material de cátodo que tiene una de estructuras de tipo olivino y NASICON y que incluye partículas secundarias de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula que oscila entre 1 y 50 μm . Cada una de las partículas secundarias de tamaño micrométrico se compone de partículas primarias de tamaño nanométrico cristalinas de un compuesto metálico que tiene un tamaño de partícula que oscila entre 10 y 500 nm.

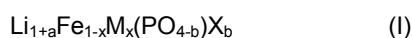
En LEE J *et al.*: "Synthesis of LiFePO_4 micro and nanoparticles in supercritical water" MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. ÁMSTERDAM, NL, vol. 60, n.º 17-18, 1 de agosto de 2006 (01-08-2006), páginas 2105-2109, se investigaron dos rutas de síntesis para la producción de partículas de LiFePO_4 en agua en condiciones subcríticas y supercríticas. Se obtuvieron partículas de LiFePO_4 de tamaño micrométrico y nanométrico mediante ambas rutas, predominando las partículas de tamaño nanométrico cuando la temperatura estaba por encima de la temperatura crítica del agua. Los resultados sugieren que la síntesis en agua supercrítica es atractiva para obtener partículas cristalinas de tamaño nanométrico de LiFePO_4 con un bajo grado de aglomeración. Pruebas electroquímicas mostraron que este material presentó una capacidad mejorada en comparación con LiFePO_4 preparado mediante otros métodos.

Sumario de la invención

Por tanto, la presente invención se realizó para resolver los problemas anteriores y otros problemas técnicos que aún han de resolverse.

Como resultado de una variedad de estudios extensos e intensos y experimentos para resolver los problemas descritos anteriormente, los inventores de la presente invención han descubierto que fosfato de hierro-litio que se compone de partículas secundarias con una porosidad predeterminada, formadas mediante la agregación de partículas primarias que tienen un pequeño diámetro, puede satisfacer una conductividad eléctrica superior, estructura cristalina estable y alta densidad, que son ventajas de partículas primarias más pequeñas, así como alta eficiencia del procedimiento, que es una ventaja de las partículas secundarias, maximizando por tanto en última instancia la capacidad y densidad de energía de electrodos y baterías. Basándose en este descubrimiento, se ha completado la presente invención.

Un aspecto de la presente invención proporciona un fosfato de hierro-litio de tipo olivino que se compone de partículas secundarias que tienen un diámetro medio de partícula (D_{50}) de 5 a 100 μm , formadas mediante la agregación de partículas primarias que tienen un diámetro medio de partícula (D_{50}) de 50 a 550 nm, en el que se agregan las partículas primarias mediante enlaces físicos para formar las partículas secundarias, y en el que las partículas primarias y secundarias tienen una composición representada por la fórmula I a continuación:



en la que

M se selecciona de Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn, Y y combinaciones de los mismos;

X se selecciona de F, S, N y combinaciones de los mismos;

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

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

5 $0 \leq b \leq 0,1$;

caracterizado porque las partículas secundarias tienen una porosidad del 15 al 40%.

10 Un segundo aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar el fosfato de hierro-litio, comprendiendo el método:

(1) preparar partículas primarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 50 a 550 nm y una estructura cristalina de tipo olivino;

15 (2) mezclar las partículas primarias con un aglutinante y un disolvente para preparar una mezcla; y

(3) secar la mezcla y agregar las partículas primarias para preparar partículas secundarias

en el que se agregan las partículas primarias mediante enlaces físicos para formar las partículas secundarias.

20

Breve descripción de los dibujos

Los objetos, características y otras ventajas anteriores y otros de la presente invención se entenderán más claramente a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

25

la figura 1 es una imagen de SEM que muestra partículas primarias de fosfato de hierro-litio preparadas en el ejemplo 1 de la presente invención;

30

la figura 2 es una imagen de SEM que muestra partículas secundarias de fosfato de hierro-litio preparadas en el ejemplo 1 de la presente invención;

la figura 3 es una imagen de SEM que muestra un estado en el que las partículas secundarias de fosfato de hierro-litio preparadas en el ejemplo 1 de la presente invención se aplican a un electrodo;

35

la figura 4 es una imagen de SEM que muestra un estado en el que las partículas secundarias de fosfato de hierro-litio se convierten en partículas primarias mediante laminación por prensado en el ejemplo 1 de la presente invención;

40

la figura 5 es un gráfico que muestra la porosidad de un electrodo medida en el ejemplo experimental 1 de la presente invención;

la figura 6 es un gráfico que muestra el tamaño medio de poro de un electrodo medido en el ejemplo experimental 1 de la presente invención;

45

la figura 7 es una imagen de SEM de partículas secundarias de fosfato de hierro-litio preparadas en el ejemplo comparativo 1; y

50

la figura 8 es un gráfico que muestra variaciones en la capacidad específica en función de la velocidad de corriente para una batería secundaria preparada en el ejemplo 1 y una batería secundaria preparada en el ejemplo experimental 1 y de la presente invención.

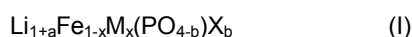
Descripción detallada de realizaciones preferidas

1. Fosfato de hierro-litio de tipo olivino

55

Según un aspecto de la presente invención, pueden lograrse los objetos anteriores y otros mediante la provisión de un fosfato de hierro-litio de tipo olivino que se compone de partículas secundarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 5 a 100 μm , formadas mediante la agregación de partículas primarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 50 a 550 nm, en el que las partículas primarias y secundarias tienen una composición representada por la fórmula I a continuación y las partículas secundarias tienen una porosidad del 15 al 40%:

60



en la que

65

M se selecciona de Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn, Y y combinaciones de los mismos;

X se selecciona de F, S, N y combinaciones de los mismos;

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

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

$$0 \leq b \leq 0,1.$$

10 Tal como se mencionó anteriormente en el presente documento, las partículas que tienen un pequeño diámetro deterioran de manera desventajosa la eficiencia del procedimiento. En un intento por resolver esta desventaja, los presentes inventores consideraron que las partículas secundarias se forman mediante la agregación de partículas primarias que tienen un pequeño diámetro.

15 Cuando las partículas secundarias están formadas por partículas primarias en las que apenas están presentes poros entre las mismas, mantienen su forma, alargando por tanto la distancia de difusión de Li^+ desde la superficie de las partículas secundarias hasta el centro de las mismas y deteriorando las propiedades de velocidad. Además, en el caso en el que se recubre carbono sobre una partícula secundaria de este tipo, si se desea, puede no recubrirse hasta una parte interna de la partícula secundaria, provocando por tanto en última instancia el deterioro de la conductividad eléctrica.

25 Los presentes inventores descubrieron que cuando se preparan partículas secundarias que tienen una alta porosidad y se usan para el procedimiento de prensado para fabricar un electrodo, al menos una parte de ellas pueden deformarse y convertirse por tanto en partículas primarias, provocando por tanto el deterioro de la capacidad de difusión de Li^+ y la conductividad eléctrica.

30 Es decir, el fosfato de hierro-litio de tipo olivino según la presente invención está en forma de partículas secundarias en las que se agregan partículas primarias y tienen una alta porosidad, ejerciendo por tanto una conductividad eléctrica superior y una alta densidad, que son ventajas de partículas primarias más pequeñas, así como alta eficiencia del procedimiento, que es una ventaja de las partículas secundarias. Más específicamente, el uso del fosfato de hierro-litio de tipo olivino en forma de partículas secundarias permite la reducción de las cantidades de aglutinante y disolvente usadas para preparar un electrodo y un acortamiento de los periodos de mezclado y secado.

35 Como resultado, el uso del fosfato de hierro-litio de tipo olivino según la presente invención maximiza en última instancia la capacidad y densidad de energía de electrodos y baterías.

Las partículas secundarias pueden tener una porosidad del 15 al 40% de modo que pueden convertirse en partículas primarias en el procedimiento de prensado de electrodos.

40 Cuando las partículas secundarias tienen una porosidad menor del 15%, el refinamiento de las partículas secundarias requiere necesariamente la aplicación de una presión mayor que la de los casos generales. Por otro lado, cuando la porosidad supera el 40%, la fuerza de unión entre partículas primarias es baja, haciendo difícil la manipulación. Además, más preferiblemente, las partículas secundarias tienen una porosidad del 20 al 30%, teniendo en cuenta la dispersión uniforme y la eficiencia del procedimiento de partículas primarias.

45 Los poros presentes en las partículas secundarias pueden ser de tipo cerrado o abierto. Cuando se tiene en cuenta la preparación fácil y la dispersión uniforme de las partículas primarias, las partículas primarias tienen preferiblemente una pluralidad de pequeños poros. Por consiguiente, estos poros tienen preferiblemente un tamaño de 10 a 1000 nm, más preferiblemente de 200 a 700 nm, cuando se mide usando un porosímetro de Hg.

50 Mientras tanto, las partículas primarias deben usarse en una forma cristalizada para formar partículas secundarias, de modo que puedan asegurar una conductividad eléctrica superior, estructura cristalina estable y alta densidad aparente, aunque se conviertan a partir de partículas secundarias deformadas en la fabricación de electrodos. Es decir, se prefiere que las partículas primarias tengan cada una independientemente una estructura cristalina de tipo olivino.

55 Por otro lado, resulta indeseable que las partículas primarias se agreguen y cristalicen mediante sinterización para preparar partículas secundarias, puesto que debe aplicarse una alta presión para permitir que las partículas secundarias vuelvan a las partículas primarias debido una alta fuerza de unión entre las partículas primarias, y las partículas secundarias pierden su estructura cristalina, cuando se deforman. Esto indica que no puede realizarse la mejora de la difusión de Li^+ y la conductividad debido al pequeño diámetro.

65 Además, para devolver fácilmente las partículas secundarias a las partículas primarias, las partículas secundarias se forman preferiblemente agregando las partículas primarias mediante enlaces físicos tales como la atracción de van der Waals más que enlaces químicos tales como enlaces covalentes o iónicos.

Las partículas primarias tienen preferiblemente un diámetro medio de partícula (D50) de 50 a 550 nm, más preferiblemente de 100 a 300 nm, cuando se tienen en cuenta los hechos de que cuando el diámetro medio de partícula de las partículas primarias es excesivamente grande no puede mejorarse la conductividad iónica hasta un nivel deseado y de que las partículas que tienen un diámetro excesivamente pequeño son difíciles de preparar.

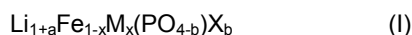
Además, cuando las partículas secundarias tienen un diámetro medio de partícula excesivamente grande, aumenta la porosidad entre las mismas y se deteriora la densidad aparente, y cuando las partículas secundarias tienen un diámetro medio de partícula excesivamente pequeño, no puede obtenerse una alta eficiencia del procedimiento. Por consiguiente, se prefiere que las partículas secundarias tengan un diámetro medio de partícula (D50) de 5 a 100 μm . Se prefiere que las partículas secundarias tengan un diámetro medio de partícula (D50) de 5 a 40 μm con vistas al mezclado de la suspensión y la lisura de las superficies de electrodo. No se prefiere que el diámetro medio de partícula (D50) sea mayor que 40 μm , puesto que se produce precipitación con el mezclado de la suspensión.

Preferiblemente, las partículas secundarias tienen un área superficial específica (BET) de 5 a 15 m^2/g .

Además, la forma del fosfato de hierro-litio de tipo olivino no está particularmente limitada. Preferiblemente, el fosfato de hierro-litio de tipo olivino puede tener una forma esférica con vistas a la densidad aparente.

En una realización preferida, el fosfato de hierro-litio de tipo olivino tiene una densidad aparente de 0,5 a 1,5 g/ml. Cuando el fosfato de hierro-litio de tipo olivino tiene la densidad aparente definida anteriormente, aumenta el área superficial en contacto con un material conductor, permitiendo por tanto la formación de una red conductora superior y presentando una conductividad eléctrica superior. Más específicamente, el fosfato de hierro-litio de tipo olivino tiene una densidad aparente de 0,8 a 1,3 g/ml.

Mientras tanto, el fosfato de hierro-litio de tipo olivino tiene una composición de la fórmula I a continuación:



en la que M se selecciona de Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn, Y y combinaciones de los mismos;

X se selecciona de F, S, N y combinaciones de los mismos; y

$-0,5 \leq a \leq +0,5$, $0 \leq x \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,1$.

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

En la fórmula I, x puede ser cero y el elemento metálico, M, es un elemento opcional, lo cual está representado por $\text{Li}_{1+a}\text{FePO}_4$. Cuando el fosfato de hierro-litio contiene M, la estructura cristalina de tipo olivino se vuelve de manera ventajosa altamente estable, mejorando de ese modo la conductividad eléctrica. Sin embargo, resulta indeseable que M esté presente en una cantidad de 0,5 o mayor, porque puede inducir un deterioro de la capacidad.

Los ejemplos preferidos de fosfato de hierro-litio incluyen, pero no se limitan a, LiFePO_4 , $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$, $\text{Li}(\text{Fe},\text{Co})\text{PO}_4$, $\text{Li}(\text{Fe},\text{Ni})\text{PO}_4$ y similares.

En algunos casos, para aumentar la conductividad, el fosfato de hierro-litio puede recubrirse con un material conductor seleccionado de carbono, metales preciosos, metales, polímeros conductores y combinaciones de los mismos. En particular, ventajosamente, el fosfato de hierro-litio recubierto con carbono puede mejorar de manera eficiente la conductividad, sin aumentar enormemente los costes de preparación y el peso.

2. Mezcla de cátodo

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

El material conductor se añade comúnmente en una cantidad del 1 al 30% en peso, basándose en el peso total del compuesto incluyendo el material activo de cátodo. Cualquier material conductor puede usarse sin limitación particular siempre que tenga una conductividad adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería secundaria fabricada. Como ejemplos de los materiales conductores que pueden usarse en la presente invención, pueden mencionarse materiales conductores, incluyendo grafito tal como grafito natural o artificial; negros de carbón tales como negro de carbón, negro de acetileno, negro Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de humo 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; fibras cortas conductoras tales como óxido de zinc 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 colector de corriente. El aglutinante se añade comúnmente en una cantidad del 1 al 30% en peso, basándose en el peso total del compuesto incluyendo el material activo de ánodo. Los ejemplos del aglutinante incluyen polivinilideno, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado y diversos copolímeros.

La carga es un componente usado para inhibir la expansión del electrodo. No existe ningún límite particular en cuanto a la carga, siempre que no provoque cambios químicos adversos en la batería fabricada y sea un material fibroso. Como ejemplos de la carga, pueden usarse polímeros de olefinas tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos tales como fibras de vidrio y fibras de carbono.

3. Cátodo

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

El cátodo para baterías secundarias puede prepararse aplicando una suspensión obtenida mediante mezclado de la mezcla de cátodo con un disolvente tal como NMP en un colector de corriente de cátodo, seguido por secado y laminación por prensado.

El colector de corriente de cátodo se fabrica generalmente para que tenga un grosor de 3 a 500 μm . No existe ningún límite particular en cuanto al colector de corriente de cátodo, siempre que tenga una conductividad adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería fabricada. Como ejemplos del colector de corriente de cátodo, pueden mencionarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, y aluminio o acero inoxidable tratados en superficie con carbono, níquel, titanio o plata. Si es necesario, estos colectores de corriente también pueden procesarse para formar irregularidades finas en la superficie de los mismos de modo que se potencie la fuerza adhesiva con los materiales activos de cátodo. Además, los colectores de corriente pueden usarse en diversas formas incluyendo películas, hojas, láminas, redes, estructuras porosas, espumas y materiales textiles no tejidos.

4. Batería secundaria de litio

La presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende el cátodo, el ánodo, un separador y un electrolito no acuoso que contiene sal de litio.

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

El colector de corriente de ánodo se fabrica generalmente para que tenga un grosor de 3 a 500 μm . No existe ningún límite particular en cuanto al colector de corriente de ánodo, siempre que tenga una conductividad adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería fabricada. Como ejemplos del colector de corriente de ánodo, pueden mencionarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, y cobre o acero inoxidable tratados en superficie con carbono, níquel, titanio o plata, y aleaciones de aluminio-cadmio. De manera similar al colector de corriente de cátodo, si es necesario, estos colectores de corriente también pueden procesarse para formar irregularidades finas en la superficie de los mismos de modo que se potencie la fuerza adhesiva con los materiales activos de ánodo. Además, los colectores de corriente pueden usarse en diversas formas incluyendo películas, hojas, láminas, redes, estructuras porosas, espumas y materiales textiles no tejidos.

El separador se interpone entre el cátodo y el ánodo. Como el separador, se usa una película delgada aislante que tiene alta permeabilidad iónica y resistencia mecánica. El separador tiene normalmente un diámetro de poro de 0,01 a 10 μm y un grosor de 5 a 300 μm . Como el separador, se usan hojas o materiales textiles no tejidos compuestos por un polímero de olefinas tal como polipropileno y/o fibras de vidrio o polietileno, que tienen resistencia química e hidrofobicidad. Cuando se emplea un electrolito sólido tal como un polímero como el electrolito, el electrolito sólido también puede servir tanto como el separador como el electrolito.

El electrolito no acuoso que contiene sal de litio se compone de un electrolito no acuoso y una sal de litio. Como el electrolito no acuoso, puede utilizarse una disolución electrolítica no acuosa, un electrolito sólido y un electrolito sólido inorgánico.

Como la disolución electrolítica no acuosa que puede usarse en la presente invención, por ejemplo, pueden mencionarse disolventes orgánicos apróticos tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxi-Franc, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 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, pueden mencionarse derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímeros de éster de ácido fosfórico, poli-lisina con agitación, poliéster-sulfuro, poli(alcoholes vinílicos), poli(fluoruro de vinilideno) y polímeros que contienen grupos de disociación iónica.

Como ejemplos del electrolito sólido inorgánico utilizado en la presente invención, pueden mencionarse nitruros, haluros y sulfatos de litio tales como Li_3N , LiI , Li_5NI_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-litio, ácido carboxílico alifático inferior-litio, imida y tetrafenilborato de litio.

Adicionalmente, para mejorar las características de carga/descarga y retardo de la llama, pueden añadirse al electrolito no acuoso, por ejemplo, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzono, azufre, colorantes de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio o similares. Si es necesario, para conferir incombustibilidad, el electrolito no acuoso puede incluir además disolventes que contienen halógeno tales como tetracloruro de carbono y trifluoruro de etileno. Además, para mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, el electrolito no acuoso puede incluir adicionalmente gas dióxido de carbono.

5. Método para preparar fosfato de hierro-litio

Además, la presente invención proporciona un método para preparar fosfato de hierro-litio que comprende las siguientes etapas:

(1) preparar partículas primarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 50 a 550 nm y una estructura cristalina de tipo olivino;

(2) mezclar las partículas primarias con un aglutinante y un disolvente para preparar una mezcla; y

(3) secar la mezcla y agregar las partículas primarias para preparar partículas secundarias.

En la etapa (1), las partículas primarias tienen cada una independientemente una estructura cristalina de tipo olivino. El método de preparación de las partículas primarias no está particularmente limitado y los ejemplos del mismo incluyen un método de fase sólida, coprecipitación, un método hidrotérmico y un método hidrotérmico supercrítico.

En una realización preferida, la etapa (1) puede llevarse a cabo mediante un método hidrotérmico supercrítico.

Más específicamente, la preparación de fosfato de hierro-litio puede llevarse a cabo según las siguientes etapas (a) a (c):

(a) en primer lugar, mezclar materias primas con un agente alcalinizante para precipitar un hidróxido de metal de transición;

(b) en segundo lugar, mezclar agua supercrítica o subcrítica con la mezcla obtenida en la etapa (a) para sintetizar óxido compuesto de litio y metal y secar el mismo; y

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

En la etapa (a), como precursor de litio, puede usarse uno de los componentes, Li_2CO_3 , Li(OH) , $\text{Li(OH)} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 o similares. Como precursor de hierro (Fe) puede usarse un compuesto que contiene hierro bivalente tal como FeSO_4 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o FeCl_2 . Como precursor de fósforo (P) puede usarse 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 .

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

En la etapa (b), el agua supercrítica o subcrítica pueden tener una temperatura de 200 a 700°C a una presión de 180 a 550 bar. En la etapa (c), la temperatura de calcinación puede ser de 600 a 1.200°C.

Si se desea, tras la etapa (1) y antes de la etapa (2), puede realizarse un lavado para eliminar sales de impurezas

(por ejemplo, NH_4NO_3) que pueden permanecer en las partículas primarias o impurezas iónicas (por ejemplo, NO_3^- o SO_4^{2-} descompuestos a partir de precursores metálicos).

Preferiblemente, en la etapa (2), las partículas primarias y el aglutinante están presentes en la mezcla en una cantidad del 5 al 20% en peso y del 5 al 20% en peso, respectivamente, con respecto al peso del disolvente. La porosidad de las partículas secundarias puede controlarse variando la proporción de las partículas primarias y el disolvente. Los ejemplos del disolvente usado en la etapa pueden incluir todos los disolventes orgánicos incluyendo disolventes polares tales como agua y disolventes apolares. Los ejemplos del aglutinante usado en la etapa incluyen, pero no se limitan a, azúcares basados en lactosa y sacarosa, polímeros basados en PVDF o PE y coques que son solubles en un disolvente polar.

En la etapa (3), el secado y la preparación de las partículas secundarias pueden llevarse a cabo al mismo tiempo mediante diversos métodos conocidos en la técnica, incluyendo secado por pulverización, secado en lecho fluidizado, secado por vibración, etc. En particular, se prefiere el secado por pulverización mediante rotación porque permite la preparación de partículas secundarias en forma de esferas y por tanto mejora la densidad de compactación.

El secado puede llevarse a cabo a de 120 a 200°C bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo, Ar, N_2).

Ejemplos

A continuación se describirá la presente invención en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan únicamente para ilustrar la presente invención y no deben interpretarse como limitativos del alcance y el espíritu de la presente invención.

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

[Ejemplos 1-5]

Se puso una mezcla que consistía en 0,5 moles de sulfato de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 0,55 moles de fosfato, 1 mol de una disolución acuosa de litio ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) y NH_3 presente en una cantidad para ajustar el pH de la mezcla a 6, en un autoclave y se purgó con nitrógeno. Se elevó la temperatura de la mezcla hasta 200°C a una velocidad de 1°C/min, se agitó a 100 rpm durante 12 horas y se enfrió a una velocidad de 1°C/min hasta temperatura ambiente.

Como resultado, se prepararon partículas primarias de óxido compuesto de litio y metal (LiFePO_4) (véase la figura 1). Se añadieron las partículas primarias y sacarosa a agua con agitación para preparar una mezcla. Se agregó la mezcla y se secó mediante un método de secado por pulverización mediante rotación para preparar partículas secundarias (véase la figura 2). Se secaron las partículas secundarias a 120°C mediante una secadora por pulverización y se calcinaron a 700°C bajo atmósfera de nitrógeno durante 10 horas.

Se añadieron el 90% en peso de las partículas secundarias así preparadas, el 5% en peso de Super-P como material conductor y el 5% en peso de PVdF como aglutinante a NMP como disolvente, para preparar una suspensión de mezcla de cátodo. Se recubrió la suspensión de mezcla de cátodo sobre una superficie de una lámina de aluminio, seguido por secado (véase la figura 3). Se prensó la suspensión de mezcla de cátodo para fabricar un cátodo. Tal como puede observarse a partir de la figura 4, se molieron una pluralidad de partículas secundarias y se convirtieron en partículas primarias.

En el ejemplo 1, se repitieron los experimentos para obtener los resultados de los ejemplos 2 a 5 tal como se expone en la siguiente tabla 1 controlando el contenido del sólido en el intervalo del 10 al 20% en peso tras el secado por pulverización. Es decir, cuando el contenido del sólido aumenta dentro del intervalo definido anteriormente, la porosidad disminuye y cuando el contenido del sólido disminuye dentro del intervalo definido anteriormente, la porosidad aumenta.

[Ejemplo experimental 1]

Se midieron propiedades físicas incluyendo la porosidad, el diámetro medio de partícula, BET y la densidad de los ejemplos 1 a 5. En las tablas 1 a 3 a continuación y en las figuras 5 y 6 se muestran los resultados así obtenidos.

<Tabla 1>

	Porosidad total (%)	Porosidad de las partículas secundarias (%)	Porosidad entre las partículas secundarias (%)
Ej. 1	61,0	28,5	33,0
Ej. 2	59,1	26,2	32,9
Ej. 3	55,0	22,9	32,1
Ej. 4	64,9	28,5	36,5
Ej. 5	67,0	22,1	44,9

<Tabla 2>

	BET total (m ² /g)	BET de las partículas secundarias (m ² /g)	BET entre las partículas secundarias (m ² /g)
Ej. 1	6,997	6,778	0,221
Ej. 2	7,703	7,023	0,679
Ej. 3	7,475	6,737	0,736
Ej. 4	8,684	8,214	0,468
Ej. 5	8,930	8,930	0,349

5 <Tabla 3>

	Densidad aparente (del esqueleto) (g/ml)	Densidad aparente (del esqueleto) (g/ml) - Micro	Densidad aparente (del esqueleto) (g/ml) - Macro
Ej. 1	0,93	0,51	0,53
Ej. 2	1,06	0,59	0,65
Ej. 3	0,86	0,50	0,57
Ej. 4	1,05	0,51	0,58
Ej. 5	1,20	0,55	0,60

Tal como puede observarse a partir de los datos mostrados en las tablas 1 a 3, los fosfatos de hierro-litio según los ejemplos de la presente invención tienen una alta porosidad y densidad.

10

[Ejemplo comparativo 1]

Se prepararon partículas secundarias de óxido compuesto de litio y metal (LiFePO₄) mediante coprecipitación. En la figura 7 se ilustran las imágenes de SEM de las partículas secundarias así preparadas. Tal como puede observarse a partir de la figura 7, las partículas secundarias no tienen poros.

15

[Ejemplo experimental 2]

Se añadieron el 95% en peso de carbono como material activo de ánodo, el 1,5% en peso de Super-P como material conductor y el 3,5% en peso de PVdF como aglutinante a NMP como disolvente, para preparar una suspensión de mezcla de ánodo. Se recubrió la suspensión de mezcla de ánodo sobre una superficie de una lámina de aluminio, seguido por secado y prensado, para fabricar un ánodo.

20

Se laminaron el cátodo y el ánodo fabricados en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente, usando Cellguard™ como separador para fabricar un conjunto de electrodo y se añadió un electrolito no acuoso de litio que contenía LiPF₆ 1 M en disolvente de mezcla de carbonatos cíclicos y lineales al conjunto de electrodo para fabricar una batería.

25

Se midieron las baterías así fabricadas para determinar las propiedades de velocidad de descarga y, en la figura 8, se muestran los resultados así obtenidos.

30

Tal como puede observarse a partir de la figura 8, la batería de la presente invención (ejemplo 1) presentó una alta capacidad de descarga global (en particular, mayor capacidad en el caso de descarga a alta velocidad), en comparación con la batería del ejemplo comparativo 1.

35

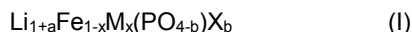
Aplicabilidad industrial

Tal como resulta evidente a partir de la descripción anterior, el fosfato de hierro-litio según la presente invención se compone de partículas secundarias que tienen una alta porosidad, siendo por tanto fácil de manipular y mostrando eficiencia del procedimiento, cuando se usa como material activo de electrodo para fabricar un electrodo. Además, están presentes partículas primarias en las baterías fabricadas, presentando por tanto una alta conductividad eléctrica y densidad aparente y confiriendo propiedades mejoradas de capacidad y velocidad a las baterías.

40

REIVINDICACIONES

1. Fosfato de hierro-litio de tipo olivino que se compone de partículas secundarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 5 a 100 μm , formadas mediante la agregación de partículas primarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 50 a 550 nm, en el que se agregan las partículas primarias mediante enlaces físicos para formar las partículas secundarias, y en el que las partículas primarias y secundarias tienen una composición representada por la fórmula I a continuación:



en la que

M se selecciona de Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn, Y y combinaciones de los mismos;

X se selecciona de F, S, N y combinaciones de los mismos;

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

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

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

caracterizado porque las partículas secundarias tienen una porosidad del 15 al 40%.

2. Fosfato de hierro-litio de tipo olivino según la reivindicación 1, en el que las partículas primarias tienen cada una independientemente una estructura cristalina de tipo olivino.
3. Fosfato de hierro-litio de tipo olivino según la reivindicación 1, en el que el tamaño de los poros presentes en las partículas secundarias es de 10 a 1.000 nm.
4. Fosfato de hierro-litio de tipo olivino según la reivindicación 1, en el que las partículas primarias tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 100 a 300 nm y las partículas secundarias tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 5 a 40 μm .
5. Fosfato de hierro-litio de tipo olivino según la reivindicación 1, en el que partículas secundarias tienen una forma esférica.
6. Fosfato de hierro-litio de tipo olivino según la reivindicación 1, en el que las partículas secundarias tienen un área superficial específica (BET) de 5 a 15 m^2/g .
7. Fosfato de hierro-litio de tipo olivino según la reivindicación 1, en el que el fosfato de hierro-litio de tipo olivino tiene una densidad aparente de 0,5 a 1,5 g/ml.
8. Fosfato de hierro-litio de tipo olivino según la reivindicación 7, en el que el fosfato de hierro-litio de tipo olivino tiene una densidad aparente de 0,8 a 1,3 g/ml.
9. Fosfato de hierro-litio de tipo olivino según la reivindicación 1, en el que el fosfato de hierro-litio de tipo olivino es LiFePO_4 .
10. Mezcla de cátodo que comprende el fosfato de hierro-litio de tipo olivino según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como material activo de cátodo.
11. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo en el que la mezcla de cátodo según la reivindicación 10 se aplica a un colector de corriente.
12. Método para preparar el fosfato de hierro-litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo el método:

(1) preparar partículas primarias que tienen un diámetro medio de partícula (D50) de 50 a 550 nm y una estructura cristalina de tipo olivino;

(2) mezclar las partículas primarias con un aglutinante y un disolvente para preparar una mezcla; y

(3) secar la mezcla y agregar las partículas primarias para preparar partículas secundarias

en el que se agregan las partículas primarias mediante enlaces físicos para formar las partículas secundarias.

- 5 13. Método según la reivindicación 12, en el que la etapa (1) se lleva a cabo mediante un método hidrotérmico supercrítico.
14. Método según la reivindicación 12, en el que en la etapa (2), las partículas primarias están presentes en una cantidad del 5 al 20% en peso, con respecto al peso del disolvente.
- 10 15. Método según la reivindicación 12, en el que en la etapa (2), el aglutinante está presente en una cantidad del 5 al 20% en peso, con respecto al peso del disolvente.
16. Método según la reivindicación 12, en el que la etapa (3) se lleva a cabo mediante secado por pulverización.
- 15 17. Método según la reivindicación 16, en el que el secado por pulverización es secado por pulverización mediante rotación.
18. Método según la reivindicación 12, en el que, en la etapa (3), el secado se lleva a cabo a de 120 a 200°C.
- 20 19. Método según la reivindicación 12, en el que, en la etapa (3), el secado se lleva a cabo bajo atmósfera de gas inerte.

FIG. 1

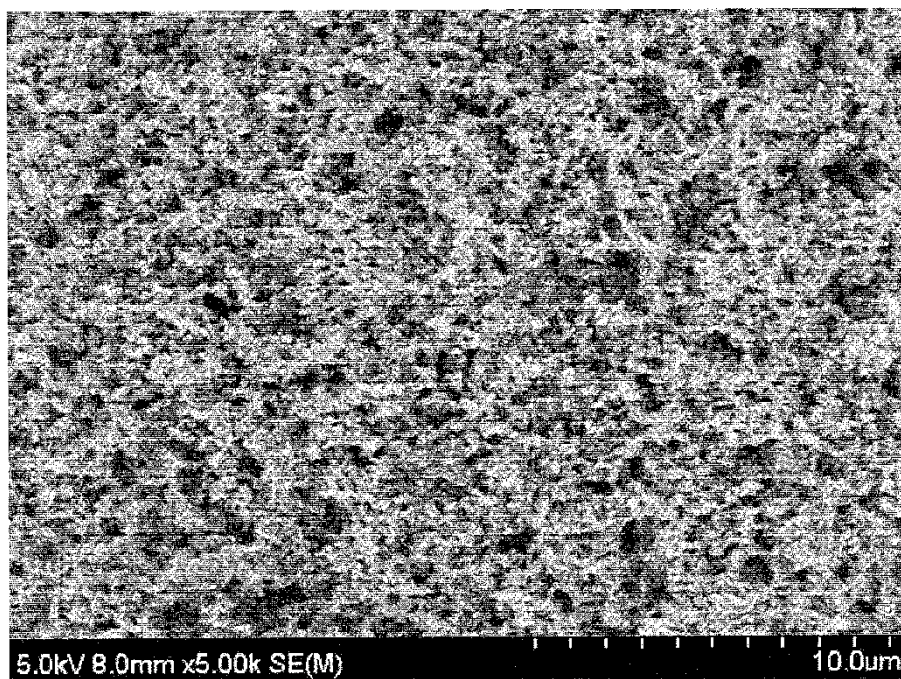


FIG. 2

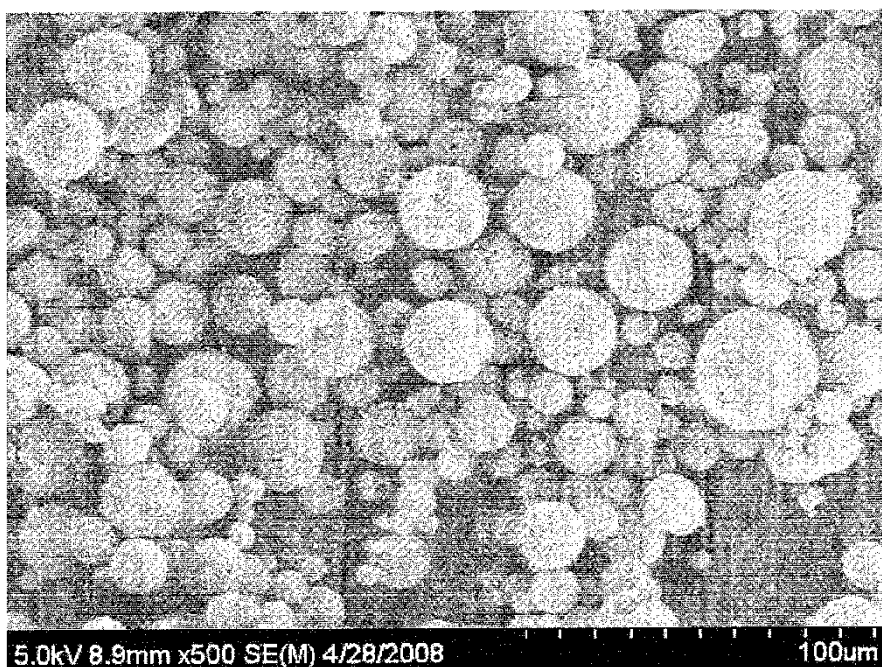


FIG. 3

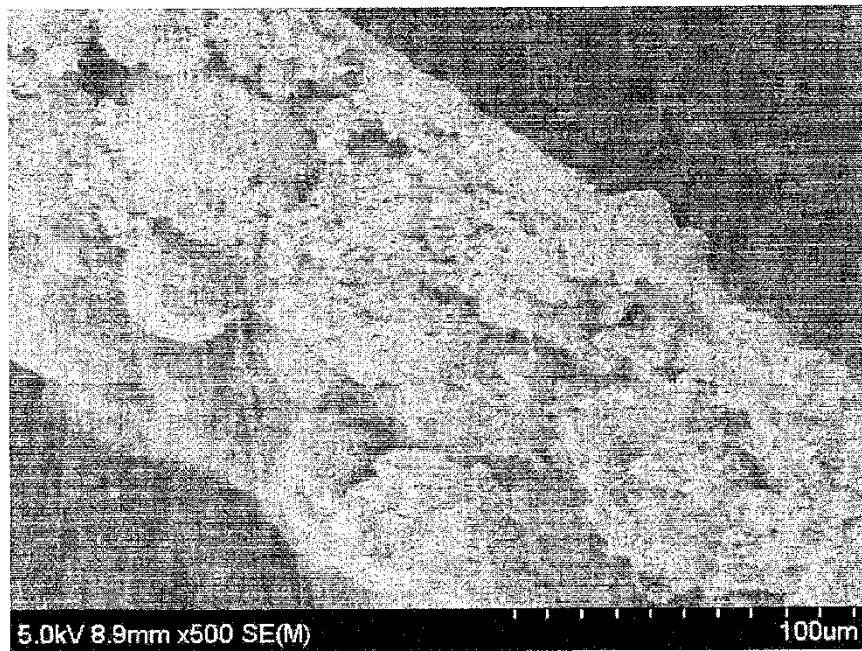


FIG. 4

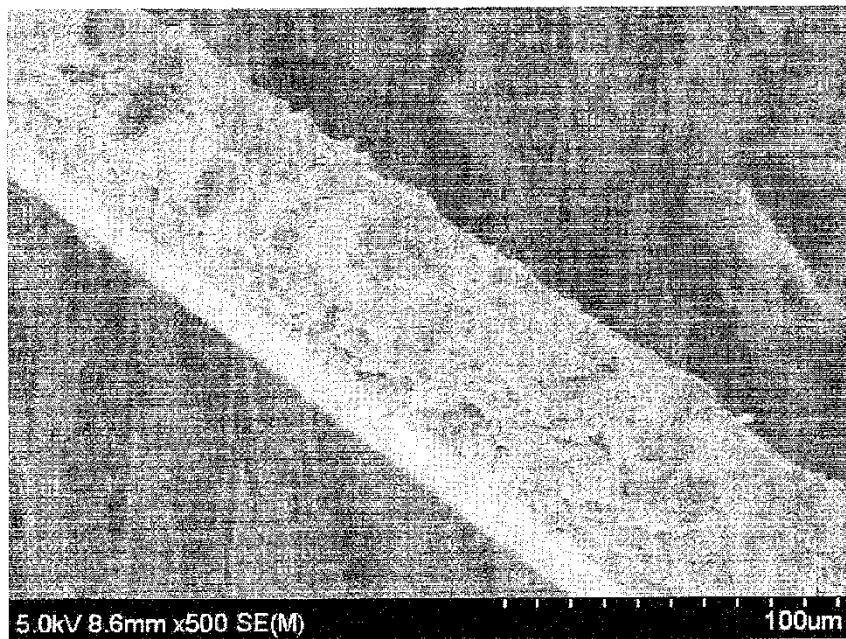


FIG. 5

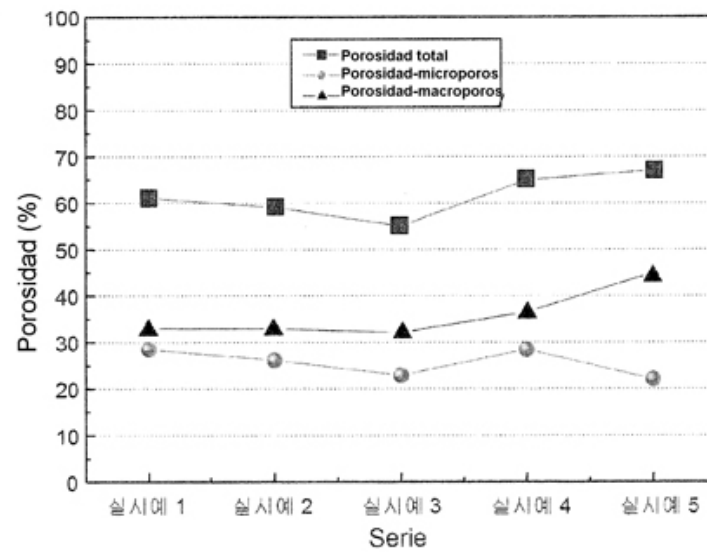


FIG. 6

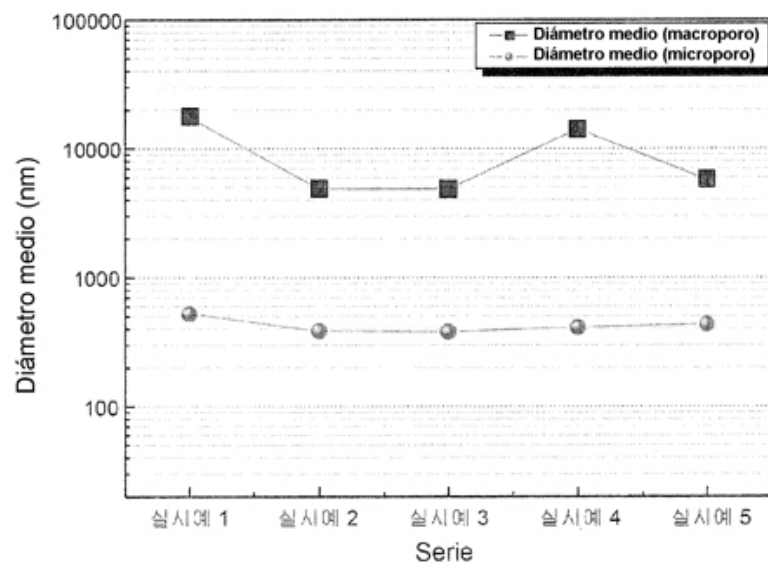


FIG. 7

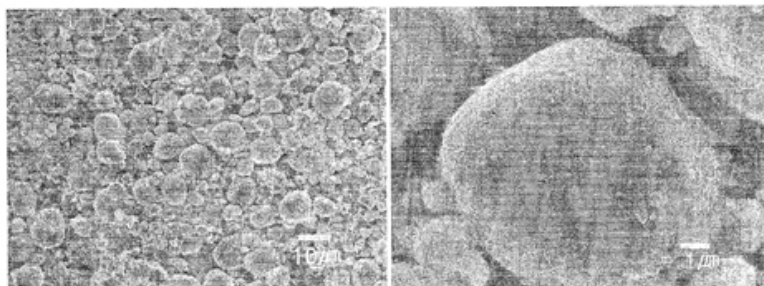


FIG. 8

