

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 080**

51 Int. Cl.:

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2002 E 02736084 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 1405358**

54 Título: **Material de cátodo para baterías de litio recargables**

30 Prioridad:

15.06.2001 US 298791 P

15.06.2001 US 298798 P

11.02.2002 US 73678

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

18.09.2015

73 Titular/es:

**TIAX LLC (100.0%)
35 Hartwell Avenue
Lexington, MA 02421, US**

72 Inventor/es:

**ONNERUD, CHRISTINA LAMPE;
ONNERUD, PER;
NOVIKOV, DMITRI;
SHI, JIE;
CHAMBERLAIN, RICHARD;
KOIZUMI, TOMOYOSHI y
NAGAI, AISAKU**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 546 080 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 de cátodo para baterías de litio recargables

5 [CAMPO TÉCNICO]

[0001] La invención hace referencia a una composición y a un método para formar una composición, donde la composición es adecuada para su uso en un cátodo de una batería de litio. La invención también hace referencia a una batería de litio que utiliza un material de cátodo de la invención.

10

[TÉCNICA ANTERIOR]

[0002] Las baterías de litio se utilizan en una variedad de aplicaciones, tal como magnetoscopios, dispositivos de comunicación y muchos dispositivos portátiles. Tradicionalmente, la industria de las baterías de litio ha utilizado materiales de tipo LiCoO_2 como componente activo de los cátodos de baterías de litio. Sin embargo, los cátodos de baterías de litio LiCoO_2 normalmente son caros y muestran una capacidad relativamente baja.

15

[0003] Una alternativa al uso de materiales de cátodos basados en LiCoO_2 son los materiales basados en LiNiO_2 , que normalmente son más baratos, pero a menudo muestran una capacidad específica superior. Normalmente, los materiales basados en LiNiO_2 utilizados en cátodos de baterías de litio presentan un contenido de litio de aproximadamente 80 % y un contenido de cobalto de aproximadamente 20 % (porcentaje en peso atómico). Sin embargo, los materiales basados en LiNiO_2 generalmente son menos seguros (es decir, muestran mayor desprendimiento de gases) que los materiales del tipo LiCoO_2 . Además, los materiales basados en LiNiO_2 muestran una eficiencia de primer ciclo que normalmente se encuentra entre aproximadamente un cinco y un diez por ciento inferior a la de los cátodos basados en LiCoO_2 . Normalmente, los materiales basados en LiCoO_2 presentan eficiencias en un intervalo entre aproximadamente 93 % y aproximadamente 95 %, mientras que los materiales basados en LiNiO_2 presentan eficiencias que varían entre aproximadamente 83 % a aproximadamente 88 %.

20

25

[0004] Otros materiales del cátodo conocidos en la técnica incluyen, por ejemplo, aquellos con una fórmula química $\text{Li}_{x-1}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$, donde "A" representa un elemento metal alcalinotérreo o alcalino y "B" representa al menos un metal de transición. Se cree que los materiales del cátodo con la presente composición normalmente muestran poca o ninguna mejora sobre los materiales tradicionales.

30

[0005] *Patent Abstracts of Japan* vol. 1999 n° 09, 30 de julio 1999, revela una composición como material del cátodo en una batería de litio con una fórmula $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{MaM}'_b\text{O}_2$ con M elegido de entre titanio, circonio o su mezcla y M' elegido de entre magnesio, calcio, estroncio, bario o su mezcla.

35

[0006] *Patent Abstracts of Japan* vol. 1997, n° 03, 31 de marzo 1997, revela un material activo positivo con la fórmula $\text{LiNi}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d\text{M}^3_e\text{O}_2$, donde M¹ es al menos un elemento elegido de entre Co, Mn y Fe, M² es al menos un elemento elegido de entre B, Al, In y Sn y M³ es al menos un elemento elegido de entre Mg y Zn.

40

[0007] *Patent Abstracts of Japan* vol. 1998, n° 13, 30 de noviembre 1998, revela un material de electrodos positivos que comprende $\text{A}_w\text{Mg}_v\text{Ni}_x\text{M}_y\text{B}_z\text{O}_2$, donde A puede ser litio y N puede ser cobalto o manganeso.

45

[0008] Por lo tanto, existe la necesidad de materiales del cátodo adecuados para su uso en baterías basadas en litio que minimizan o superan los problemas mencionados anteriormente.

50

[EXPOSICIÓN DE LA INVENCION]

50

[0009] La invención se dirige generalmente a una composición y a un método para formar una composición, donde la composición es adecuada para su uso en un cátodo de una batería de litio. La invención también se dirige a una batería de litio que utiliza un material del cátodo de la invención.

55

[0010] En una forma de realización, la invención es una batería de litio, que comprende un cátodo que incluye una composición con un cristal, donde el cristal presenta una fórmula empírica $\text{Li}_{x1}\text{A}_{x2}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{B}_z\text{O}_a$. "x1" es mayor que aproximadamente 0,1 e igual o menor que aproximadamente 1,3, "x2" es mayor que aproximadamente 0,0 e igual o menor que aproximadamente 0,2, "y" es mayor que aproximadamente 0,0 e igual o mayor que aproximadamente 0,2 y "a" es mayor que aproximadamente 1,5 e inferior que aproximadamente 2,1. "A" es al menos un elemento elegido de entre el grupo consistente en bario, magnesio, calcio y estroncio. "B" es al menos un elemento elegido del grupo consistente en boro, aluminio, galio, manganeso, titanio, vanadio y circonio. Los átomos A sustituyen los átomos Li y los átomos B y Co sustituyen los átomos Ni de la estructura de LiNiO_2 .

60

[0011] En otra forma de realización, la invención es un cátodo con una composición de la fórmula empírica

65

$\text{Li}_{x_1}\text{A}_{x_2}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{B}_z\text{O}_a$, donde "x1" es mayor que aproximadamente 0,1 e igual o menor que aproximadamente 1,3, cada una de "x2," "y" y "z" es mayor que aproximadamente 0,0 e igual o menor que aproximadamente 0,2, "a" es mayor que 1,5 e igual o menor que 2,1, "A" es al menos un elemento elegido del grupo consistente en bario, magnesio, calcio y estroncio y "B" es al menos un elemento elegido del grupo consistente en aluminio, galio, manganeso, titanio, vanadio y circonio. Los átomos A sustituyen los átomos Li y los átomos B y Co sustituyen los átomos Ni de la estructura de LiNiO_2 .

[0012] La composición puede formarse mediante un método que incluye la etapa de combinar litio, níquel, cobalto, al menos un elemento "A" elegido de entre el grupo consistente en bario, magnesio, calcio y estroncio y al menos un elemento "B" elegido del grupo consistente en boro, aluminio, galio, manganeso, titanio, vanadio y circonio, en presencia de oxígeno. Los componentes se combinan con una relación relativa de $\text{Li}_{x_1}:\text{A}_{x_2}:\text{Ni}_{1-y-z}:\text{Co}_y:\text{B}_z$, donde "x1" es mayor que aproximadamente 0,1 e igual o menor que aproximadamente 1,3, y cada una de "x2," "y" y "z" es mayor que aproximadamente 0,0 e igual o menor que aproximadamente 0,2. Los componentes combinados se calientan hasta una temperatura de cristalización con un intervalo de entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 950 °C durante un periodo de tiempo que hace que los elementos formen una estructura de cristal.

[0013] La composición de la invención reivindicada generalmente mostrará una capacidad, ciclabilidad y seguridad mejoradas sobre los equivalentes LiCoO_2 y LiNiO_2 . Además, estas composiciones normalmente son menos caras de fabricar que los materiales basados en LiCoO_2 , debido al contenido reducido de cobalto. Asimismo, la capacidad, ciclabilidad y seguridad de los materiales utilizados como cátodos se manipulan mediante el uso de combinaciones específicas de impurificadores con el fin de sustituir el litio y el níquel en la red cristalina de la composición.

[BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS]

[0014]

La figura 1 es una vista en sección transversal de una batería de la invención basada en litio y un cátodo de la invención.

La figura 2 es una representación tridimensional de la estructura de cristal de la invención.

Las figuras 3A hasta 3C son representaciones de oxígeno, metal y oxígeno combinado y planos metálicos en una estructura de cristal con la fórmula empírica LiMO_2 , proyectados sobre el plano (012).

Las figuras 4A y 4B representan la densidad de carga, la parte superior ($x=1$, figura 4A) y la parte inferior ($x=0$, figura 4B), de una estructura de cristal Li_xNiO_2 .

La figura 5 es una representación de la densidad de carga en los planos metálicos de Li_xNiO_2 para $x=1$.

La figura 6 es una representación de la densidad de carga en los planos metálicos de Li_xNiO_2 para $x=0$.

La figura 7 es un gráfico de la longitud del eje c frente al contenido de litio (x) en LiCoO_x según lo determinado teóricamente y según lo identificado por el experimento.

La figura 8 es un gráfico de la longitud del eje c frente al contenido de litio (x) en LiNiO_2 según lo predicho teóricamente.

La figura 9 es un gráfico del voltaje (V) frente a la capacidad específica (mAh/g), identificados como curvas de polarización de tres materiales: LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ y $\text{Li}_{1,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$.

[DESCRIPCIÓN DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS]

[0015] Las características anteriores y otros detalles de la invención se describirán a continuación más concretamente haciendo referencia a los dibujos adjuntos y señalados en las reivindicaciones. Se entenderá que las formas de realización específicas de la invención se muestran a modo de ilustración y no como limitaciones de la invención. Las principales características de la presente invención pueden utilizarse en diferentes formas de realización sin alejarse del alcance de la invención.

[0016] La presente invención está dirigida generalmente a una composición, o cristal, con la siguiente fórmula empírica: $\text{Li}_{x_1}\text{A}_{x_2}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{B}_z\text{O}_a$. La estructura de cristal es del tipo " $\alpha\text{-NaFeO}_2$ " y puede caracterizarse como una red hexagonal dentro del grupo R-3m. La composición de la invención es adecuada para utilizarse como material activo en cátodos para baterías de iones de litio recargables o de tipo polimérico de litio, entre otros usos. La invención también se dirige generalmente a baterías de litio, a cátodos de baterías de litio que utilizan la composición de la invención y a métodos para formar la composición.

[0017] En una forma de realización, la invención es un cristal con una fórmula empírica: $\text{Li}_{x_1}\text{A}_{x_2}\text{Ni}_{1-z}\text{Co}_y\text{B}_z\text{O}_a$, donde "x1" es mayor que aproximadamente 0,1 e igual o menor que aproximadamente 1,3, "cada una de x2", "y" y "z" es mayor que aproximadamente 0,0 e igual o menor que aproximadamente 0,2 y "a" es mayor que aproximadamente 1,5 e inferior a aproximadamente 2,1. "A" es al menos un elemento elegido del grupo consistente en bario (Ba), magnesio (Mg), calcio (Ca) y estroncio (Sr) y "B" es al menos un elemento elegido del grupo consistente en boro (B), aluminio (Al), galio (Ga), manganeso (Mn), titanio (Ti), vanadio (V) y circonio (Zr).

En una forma de realización preferida, "A" es magnesio" y "B" es aluminio. En otra forma de realización preferida, "A" es magnesio" y "B" es manganeso. En otra forma de realización más, "A" es magnesio" y "B" es galio.

5 **[0018]** Un método de la invención incluye la etapa de combinar litio (Li), níquel (Ni), cobalto (Co) y al menos un elemento "A" elegido del grupo consistente en bario, magnesio, calcio y estroncio y al menos un elemento "B" elegido del grupo consistente en boro, aluminio, galio, manganeso, titanio, vanadio y circonio, en presencia de oxígeno (O). La combinación presenta una relación relativa de $Li_{x1}:A_{x2}:Ni_{1-y-z}:Co_y:B_z$ donde "x1" es mayor que aproximadamente 0,1 e igual o menor que aproximadamente 1,3, cada uno de "x2", "y" y "z" es mayor que aproximadamente 0,0 e igual o menor que aproximadamente 0,2. Se puede añadir litio a la combinación como compuesto adecuado, tal como $LiNO_3$, Li_2CO_3 o $LiOH$. Se pueden añadir otros componentes de la combinación en forma de sus respectivos hidróxidos u óxidos. Por ejemplo, se puede añadir "A", níquel (Ni) y cobalto (Co) como dihidróxidos y puede añadirse "B" como óxido.

15 **[0019]** La combinación se calienta hasta una temperatura de cristalización. La "temperatura de cristalización" se define en el presente documento como temperatura a la que la combinación formará como una estructura de cristal de tipo α - $NaFeO_2$. La combinación se mantiene a una temperatura de cristalización durante un periodo de tiempo suficiente para hacer que los elementos formen una estructura de cristal, una estructura de cristal de tipo α - $NaFeO_2$. En una forma de realización, la combinación se calienta hasta una temperatura en un intervalo de entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 950 °C. En una forma de realización específica, la combinación se mantiene a una temperatura de entre 400 °C y 950 °C durante un periodo de tiempo en un intervalo de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6 horas.

25 **[0020]** En una forma de realización, la combinación se mantiene a una temperatura de cristalización en una atmósfera oxidante, tal como una atmósfera que incluye al menos un elemento elegido del grupo consistente en O_2 y CO_2 . En otra forma de realización, la combinación se calienta hasta la temperatura de cristalización en una atmósfera inerte, tal como una temperatura que incluye al menos un elemento elegido del grupo consistente en argón y nitrógeno. Normalmente, la combinación se calienta hasta la temperatura de cristalización en una atmósfera que presenta una presión absoluta dentro de un intervalo de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 2 atmósferas.

30 **[0021]** En una forma de realización específica, la combinación se calienta hasta una primera temperatura de cristalización mediante el aumento de la temperatura de la combinación a una velocidad de entre aproximadamente 10 °C por minuto y aproximadamente 40 °C por minuto. La primera temperatura de cristalización puede encontrarse en un intervalo de entre aproximadamente 300 °C y aproximadamente 450 °C y la combinación se mantiene a la primera temperatura de cristalización durante un periodo de tiempo en un intervalo de entre aproximadamente 0,2 horas y aproximadamente 4 horas. A continuación, se puede calentar la combinación hasta una segunda temperatura de cristalización a una velocidad con un intervalo de entre aproximadamente 5 °C por minuto y aproximadamente 20 °C por minuto hasta una temperatura con un intervalo de entre aproximadamente 600 °C y aproximadamente 1000 °C. A continuación, la combinación se mantiene a la segunda temperatura de cristalización durante un periodo de tiempo dentro de un intervalo de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6 horas.

45 **[0022]** En otra forma de realización, la invención es una composición, tal como un cristal, o un cátodo formado mediante un método de la invención. Un ejemplo de batería basada en litio de la invención, tal como una batería de iones de litio, una batería polimérica de litio o una batería de litio, se muestra parcialmente en sección transversal en la figura 1. Se permiten diferentes baterías y la presente descripción específica sirve como ejemplo. Tal y como se muestra en el presente documento, la batería basada en litio 10 incluye una carcasa 12. La carcasa 12 se forma de un material adecuado, tal como acero inoxidable. El aislante 14 se ubica en una parte inferior de la carcasa 12. El grupo de electrodos 16 incluye cátodo 18, separador 20 y ánodo 22. El ánodo 22 es también una forma de realización de la invención. La placa de sellado aislante 24 en una abertura superior de la carcasa 12 se fija a la carcasa 12 mediante un método adecuado, tal como calafateo. El terminal del cátodo 26 en una parte central de la placa de sellado aislante 24 se conecta de forma eléctrica al cable del cátodo 28. El cable del cátodo 28, a su vez, se conecta de forma eléctrica al cátodo 18 del grupo de electrodos 16. El ánodo 22 del grupo de electrodos 16 se conecta de forma eléctrica a la carcasa 12 como terminal del ánodo, mediante un cable de electrodo negativo (no mostrado). La batería basada en litio 10 incluye diferentes grupos de electrodos, los cuales presentan la misma construcción. El aislante 30 se ubica por encima del grupo de electrodos 16 y presenta una abertura central.

60 **[0023]** El cátodo 18 de la invención incluye una composición de la invención como material activo. El cátodo 18 también incluye un agente conductor adecuado, tal como negro de acetileno, negro de humo y grafito. También se incluye en el cátodo 18 un aglutinante, tal como politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM) y caucho estireno-butadieno (SBR). Las relaciones de material activo, agente conductor y aglutinante pueden ser, por ejemplo, de aproximadamente 85 a aproximadamente 98 por ciento en peso del material activo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en peso del agente conductor y de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso del

aglutinante. El material activo, el agente conductor y el aglutinante mezclados se suspenden en un solvente adecuado y, a continuación, se recubren en un colector adecuado. Un ejemplo de un colector adecuado es el papel de aluminio. A continuación, la composición se seca para formar una fina capa sobre el colector.

5 **[0024]** El separador 20 incluye un polímero adecuado, tal como una tela no tejida de resina sintética, una película porosa de polietileno, una película porosa de PVDF o una película porosa de polipropileno, o una fibra vítrea adecuada. Los materiales adecuados para utilizarse como separador en una batería de iones de litio son conocidos en la técnica. Ejemplos de electrodos positivos adecuados se describen en EP 0 688 057 B1, EP 0 573 266 A1, EP 0 763 865 A1.

10 **[0025]** El ánodo 22 incluye un revestimiento sobre un colector. Un ejemplo de un colector adecuado es el papel de cobre. El revestimiento incluye un componente polimérico, grafito de carbono o carbono endurecido y un aditivo. El componente aglutinante polimérico es un material adecuado, tal como un fluoruro de polivinilideno (PVDF), poliimida (PI) y copolímero de fluoruro polivinilideno hexafluoropropileno (PVDF-HFP). El aglutinante polimérico está presente normalmente en el revestimiento con una cantidad dentro del intervalo de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 por ciento en peso.

15 **[0026]** Un aditivo adecuado son las láminas de grafito o negro de humo, los cuales son conocidos en la técnica. Un ejemplo de una cantidad adecuada de aditivo en un revestimiento se encuentra dentro del intervalo de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 7 por ciento en peso.

20 **[0027]** Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría específica, se cree que la estructura de cristal de las composiciones de la invención es del tipo " α -NaFeO₂" e incluye una red hexagonal dentro de un grupo de espacio "R-3m". En esta estructura, los átomos Li y "A" ocupan el sitio denominado "3a" en la estructura ($x=0$, $y=0$ y $z=0$), los átomos Ni y "B" ocupan el sitio "3b" ($x=0$, $y=0$, $Z=0,5$) y el oxígeno ocupa el sitio 6c ($X=0$, $y=0$ $z=z$). La coordenada "z" de oxígeno cambia dependiendo de la naturaleza de los elementos "A" y "B" y sus relaciones relativas. Normalmente, la coordenada "z" se encuentra entre 0,22 y 0,26. Los parámetros de la celda de este material, "a" y "c", también varían con la composición química. Normalmente, los parámetros de la celda se encuentran entre los siguientes intervalos: $a= 2,75 - 2,95 \text{ \AA}$ y $c=13,9 - 14,3 \text{ \AA}$.

25 **[0028]** Los materiales del cátodo de la invención actual pueden mejorar la seguridad de los materiales basados en Ni al mismo tiempo que se mantiene o mejora la capacidad, aunque los átomos Ni se diluyan. Se cree que esto es posible por la sustitución simultánea de átomos tanto en el sitio Li (sitio 3a) como el sitio Ni (sitio 3b). Los átomos "A" sustituyen parcialmente los átomos Li en el sitio 3a. Los átomos "B" sustituyen Ni en el sitio 3b. Además, se cree que la capacidad y la ciclabilidad son mayores debido a la estabilización de la estructura superior a la hallada en el sistema LiCoO₂. Esto significa que puede extraerse más litio de la estructura sin presentar un derrumbe estructural. Se cree que la seguridad es alta comparada con LiNiO₂ debido al blindaje de la interacción 3b-3b, que es el modo dominante para el derrumbe estructural. Esto permite menor daño estructural tras el ciclo y una mayor estabilidad con contenidos de Li inferiores a aproximadamente $x=0,2$, que es el corte tradicional para sistemas LiNiO₂, especialmente para compuestos con aproximadamente 20 % Co. El comportamiento de polarización de la composición de la invención puede llevar a una capacidad superior de los dispositivos que utilizan un corte de 3,5 voltios.

30 **[0029]** Las características de los materiales del cátodo de la invención hacen referencia a la capacidad, ciclabilidad y seguridad. Por ejemplo, las composiciones de la invención pueden mostrar diferentes capacidades dependiendo de la velocidad de carga/descarga y otras condiciones externas, tal como la elección de electrolitos y la formulación de electrodos. "Capacidad" se define en el presente documento como el número de iones Li que puede extraerse de forma reversible de las estructuras de cristal de los materiales basados en litio, tal como aquellos de la invención. "Reversibilidad", según se ha definido en el presente documento, se refiere a que la estructura mantiene sustancialmente su integridad y a que Li puede intercalarse de nuevo para restaurar la estructura de cristal inicial. En teoría, esta es la definición de capacidad con una velocidad infinitamente pequeña.

35 **[0030]** "Seguridad", según se ha definido en el presente documento, se refiere a la estabilidad estructural o a la integridad estructural; si un material se descompone durante el ciclo o se descompone fácilmente o provoca desprendimiento de gases con temperaturas elevadas, el material puede considerarse inseguro. El comportamiento de polarización añade además otra dimensión a la capacidad. Los materiales con un perfil de voltaje alto presentarán normalmente una capacidad mejorada, especialmente cuando termine la descarga con 3,5 V, lo que supone una limitación tecnológica para muchos circuitos electrónicos semiconductores. Es el caso de los teléfonos móviles, por ejemplo, donde se emplea normalmente una celda de batería de litio, pero es menos preocupante para otros dispositivos, tal como ordenadores portátiles, que emplean múltiples baterías.

40 **[0031]** Según el contenido de litio, las capacidades tanto de LiCoO₂ como de LiNiO₂ deberían ser aproximadamente iguales, puesto que contienen la misma cantidad de iones Li. Prácticamente, este no es el caso. El material de LiCoO₂ normalmente solo permite aproximadamente 50 % de extracción de Li, mientras que

en LiNiO_2 se puede extraer de forma reversible aproximadamente 80 % de iones Li. Después extraer esta cantidad importante de Li, la estructura de cristal de un óxido metálico cambia de forma irreversible, es decir, tiene lugar un derrumbe estructural. El derrumbe estructural no se prefiere en una batería Li-ion ya que contribuye a la degradación de capacidad y a una ciclabilidad inferior. La sobrecarga supone también un problema de seguridad.

[0032] La razón estructural para este derrumbe se describe a continuación. La estructura de cristal de LiMO_2 estratificado se muestra en la figura 2. De forma intuitiva, no es obvio que el cristal en la figura 2 se vaya a colapsar, es decir, que reduzca drásticamente la distancia entre las capas MO_2 , cuando se extraigan los iones de Li de la estructura. Uno esperaría que los vecinos cargados negativamente (átomos de oxígeno) repelan después de que se extraigan los iones cargados positivamente. Esto debería provocar un efecto opuesto; el cristal debería expandirse. Sin embargo, se demuestra que no es el caso. En su lugar, resulta instructivo mirar en la familia (012) de planos cristalográficos en la estructura LiMO_2 , que se muestran en la figura 2. La secuencia de estos planos se representa en la figura 3. El cristal consiste en capas alternas ligeramente distorsionadas hexagonales de metal/oxígeno. La capa de metal consiste tanto en átomos de Li como de M (Co/Ni/B), mientras que la capa de oxígeno contiene únicamente átomos de oxígeno. Esta visión de la estructura ayuda a entender por qué el cristal no repele cuando se extraen las capas Li-ion incluso en un modelo iónico simple. De hecho, como puede verse a partir de la figura 3, cuando los átomos de Li se extraen de la estructura, los átomos M permanecen todavía en el plano metálico y mantienen la estructura estable.

[0033] El cristal se mantiene unido mediante la interacción de los planos de metal y de oxígeno. Los planos metálicos consisten en filas alternas de átomos Li/A y Ni/Co/B. Cuando se extraen los átomos de Li, el plano metálico queda parcialmente despoblado, lo que tendría como resultado una disminución general de la estabilidad estructural. Otra conclusión que se extrae simplemente a partir de las consideraciones estructurales es que, cuando se extrae Li, deja atrás una cadena casi unidimensional de átomos M (Ni, Co, B) en el plano (012) que debería ser termodinámicamente menos estable y, por lo tanto, debería presentar una fuerte tendencia a dispersarse en sitios que fueron ocupados anteriormente por átomos de Li.

[0034] Se ha utilizado un enfoque de la mecánica cuántica para apoyar las declaraciones que se acaban de realizar. La figura 4A representa la densidad de carga (es decir, unión química de la estructura) en la capa de oxígeno de un cristal LiNiO_2 , mientras que en la figura 4B, la densidad de carga de un cristal de óxido de níquel se presenta cuando se han extraído todos los iones de Li de la estructura.

[0035] La densidad de carga de Li_xNiO_2 en planos metálicos (012) se presenta en la figura 5 para $x=1$ y en la figura 6 para $x=0$. La parte superior de la figura 5 muestra filas de átomos de Li (círculos más pequeños) y átomos de Ni (círculos más grandes). Los átomos de Li no presentan ningún enlace covalente con los vecinos más cercanos; se encuentran rodeados de regiones de carga de muy baja densidad. Esto significa que Li dona completamente su electrón de valencia al cristal e interactúa iónicamente con otros átomos. Por el contrario, los átomos de Ni crean fuertes enlaces covalentes en su respectiva fila, como también puede verse en la figura 5. Para $x=1$, la interacción Ni-Ni entre filas diferentes es insignificante, detectada completamente por iones de Li.

[0036] Cuando se extrae Li de la estructura, como se muestra en la figura 6, el dibujo cambia de forma drástica. La interacción Ni-Ni se crea entre filas Ni en los planos (012). Estos enlaces metal-metal son responsables del trastorno Ni que se crea (es decir, i) trastorno cuando Ni tiende a dispersarse en el sitio de Li; ii) interacción atractiva adicional (Ni-Ni), que lleva finalmente al derrumbe estructural). Por lo tanto, ha de conservarse una determinada cantidad de átomos "de blindaje" en la estructura para limitar el proceso de creación de tales enlaces en el nivel por encima del cual se produce el derrumbe estructural. Esta es la razón por la que se introducen otros átomos que no sean de Li (átomos A) en los nuevos compuestos. Estos átomos estabilizan el cristal, ya que no se extraen normalmente durante el ciclo.

[0037] El blindaje se consigue a través del dopaje de sitios de Li mediante iones "menos móviles", posiblemente con mayores radios iónicos.

[0038] Se ha demostrado el cambio en la longitud del eje c tras la desintercalación de Li. Los resultados para Li_xCoO_2 se presentan en la figura 7. Se produce un cambio drástico en la pendiente de la función $c(x)$ alrededor de $x=0,5$, que coincide con el máximo grado de desintercalación de Li de LiCoO_2 . Se cree que este cambio muestra el límite de estabilidad en la estructura de cristal y determina la capacidad máxima de un material del cátodo. En otras palabras, la pendiente de la función $c(x)$ en la región x baja es un indicador de la capacidad relativa de un material, es decir, cuando esta pendiente es mayor, el "punto crítico" en x se mueve hacia valores x más bajos, lo que indica una mayor estabilidad de un material. El cambio del eje c en LiNiO_2 también se demostró y se muestra en la figura 8. El cambio en la pendiente de $c(x)$ en LiNiO_2 tiene lugar con valores mucho más bajos de x, lo que indica una capacidad aumentada debido a la estabilidad estructural aumentada de LiNiO_2 comparada con LiCoO_2 . Se cree que la física subyacente detrás de este comportamiento se basa en el hecho de que Ni presenta un electrón más que Co. Este electrón adicional ocupa los denominados sitios antienlazantes, que contrarrestan la tendencia a colapsar la estructura mediante enlaces Ni-Ni, mostrados en la figura 5. Esta

característica se utiliza como base para el dopaje con átomos B. Se cree que el dopaje de átomos B en sitios de Ni reduce el número de electrones que ocupan órbitas antienlazantes, lo que mejora, por tanto, la seguridad debido a la dilución de los átomos de Ni. Sin embargo, debido a la capacidad comprometida, los átomos "A" se utilizan para estabilizar además la estructura, lo que permite una capacidad relativamente alta mientras se mantiene la seguridad. Además, debido a la estabilidad estructural aumentada, normalmente la ciclabilidad es alta.

[0039] Durante la descarga, la polarización de un material de cátodo activo es especialmente importante. Por ejemplo, en teléfonos móviles, la mayoría de sistemas electrónicos se han detenido con voltajes por debajo de 3,5 V. Para esta aplicación, es importante que esté disponible tanta capacidad como sea posible por encima de este límite. La figura 9 muestra una comparación de polarización entre materiales de óxido LiCoO_2 y $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. Como puede verse a partir de la figura 9, la capacidad total del material $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ es más alta si se permite que la celda se descargue por debajo de 3,5 V. Sin embargo, si 3,5 V es el voltaje límite durante la descarga, LiCoO_2 tendría una mejor capacidad. Esta característica también se aborda en la invención actual. Hemos hallado determinados impurificadores con el fin de aumentar el voltaje durante la descarga. Los elementos que influyen positivamente en el perfil del voltaje cuando se dopan en el sitio 3b (átomos "B") se encuentran entre los elementos preferidos. Los elementos que aumentan la polarización en comparación con óxido LiNiO_2 puro cuando se sustituyen en el sitio 3b son boro, aluminio, galio y cobalto. Dos metales de transición, manganeso y vanadio, presentan una ligera disminución de la polarización, pero muestran un buen efecto en las propiedades de seguridad, mientras se puede mantener una alta capacidad si se emplean niveles bajos de sustitución.

[0040] La invención se describirá a continuación de forma adicional y específica mediante los siguientes ejemplos, que no pretenden ser limitativos. Todas las partes y porcentajes son por peso a menos que se indique lo contrario.

[EJEMPLOS]

Ejemplo 1

Síntesis de $\text{Li}_{1,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_2$

[0041] Se colocaron 24,35 g LiNO_3 , 0,98 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 27,13 g $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 3,13 g $\text{Co}(\text{OH})_2$ y 0,72 g MnO en un molinillo mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) adaptado con mortero y mano de ágata y se trituró durante 5 minutos. El polvo resultante homogéneo se colocó en una bandeja de combustión de alúmina y se sinterizó en un horno de mufla Degussa-Ney (modelo 3-1750), con el siguiente perfil: rampa 5 °C/minuto hasta 450 °C, mantenido a 450 °C durante 4 horas, rampa 2 °C/minuto hasta 750 °C, mantenido a 750 °C durante 4 horas. Se dejó que la muestra se enfriara de forma natural a temperatura ambiente y, a continuación, se trituró 5 minutos en el molinillo mortero para conseguir un intervalo de tamaño de partícula de 1-50 μm . Cuando se sometió a DRX (difracción de rayos X) no se observaron impurezas. Los parámetros de la red fueron $a=2,8744(4)$ Å y $c=14,195(1)$ Å. Las mediciones electroquímicas de este polvo proporcionaron una capacidad específica en C/8 (es decir, cuando se descarga con una densidad de corriente a la que se descargó toda la capacidad en 8 horas) de 163 mAh/g con una eficacia del primer ciclo del 84 % y un volumen de desprendimiento de 6,7 cc/g. Esto demuestra que se consigue una alta capacidad al mismo tiempo que existen volúmenes bajos de desprendimiento de gases, comparada con el Ejemplo comparativo 2.

Ejemplo 2

Síntesis de $\text{LiMg}_{0,01}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$

[0042] Se mezclaron 73,83 g LiNO_3 (se utilizó el exceso de litio), 0,59 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 29,69 g $\text{Co}(\text{OH})_2$ y 5,86 g MnCO_3 en 5 minutos en un molinillo mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) adaptado con un mortero y mano de ágata. Los materiales mezclados se añadieron a un frasco de polietileno de alta densidad de 1L con 82,25 g $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y se mezcló mediante agitación. Los polvos precursores homogéneos se colocaron en un crisol de alúmina y se sinterizaron con aire utilizando el siguiente perfil de calentamiento: rampa 5 °C/minuto hasta 450 °C, mantenido a 450 °C durante 4 horas, rampa 2 °C/minuto hasta 775 °C, mantenido durante 24 horas. Se dejó que la muestra se enfriara de forma natural a temperatura ambiente y se trituró durante 5 minutos para romper el aglomerado. Cuando se sometió a DRX, se demostró que este material era la estructura romboédrica de fase pura del tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ sin impurezas detectables.

Ejemplo 3

Síntesis de $\text{LiMg}_{0,03}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_2$

[0043] Se mezclaron 74,7 g LiNO_3 (se utilizó el exceso de litio), 1,77 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 8,13 g Co_3O_4 y 3,49 g MnCO_3

en 5 minutos en un molinillo mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) adaptado con un mortero y mano de ágata. Los materiales mezclados se añadieron a un frasco de polietileno de alta densidad de 1L con 65,79 g NiO y se mezcló mediante agitación. Los polvos precursores mezclados de forma homogénea se colocaron en un crisol de alúmina y se sinterizaron con aire utilizando el siguiente perfil de calentamiento: rampa 5 °C/minuto hasta 450 °C, mantenido a 450 °C durante 4 horas, rampa 2 °C/minuto hasta 850 °C y se mantuvo durante 6 horas. Se dejó que la muestra se enfriara de forma natural a temperatura ambiente y se trituró durante 5 minutos para romper el aglomerado. A continuación, se aplicó un segundo procedimiento de calcinación, utilizando el mismo perfil de calentamiento que en la primera calcinación. Cuando se sometió a DRX, se demostró que este material era la estructura romboédrica de fase pura sin impurezas detectables.

Ejemplo comparativo 1

Síntesis de $\text{Li}_{1,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$

[0044] Se colocaron 25,9 g LiNO_3 , 28,3 g Ni(OH)_2 y 3,2 g Co(OH)_2 en un molinillo mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) adaptado con un mortero y mano de ágata y se trituraron durante 5 minutos. El polvo homogéneo resultante se colocó en una bandeja de combustión de alúmina y se sinterizó en un horno de mufla Degussa-Ney (modelo 3-1750), con el siguiente perfil: rampa 5 °C/minuto hasta 450 °C, mantenido a 450 °C durante 4 horas, rampa 2 °C/minuto hasta 750 °C, mantenido a 750 °C durante 4 horas. Se dejó que la muestra se enfriara de forma natural a temperatura ambiente y, a continuación, se trituró durante 5 minutos en el molinillo mortero para conseguir un intervalo de tamaño de partícula de 1-50 μm . Cuando se sometió a DRX, se demostró que este material no presentaba impurezas visibles. Los parámetros de la red fueron $a=2,8716(3)$ Å y $c=14,1800(9)$ Å. Las mediciones electroquímicas de este polvo proporcionaron una capacidad específica en C/8 de 195 mAh/g con una eficacia del primer ciclo del 87 % y un volumen de desprendimiento de gases de 18,2 cc/g. Esto demuestra que este material presenta propiedades de alto desprendimiento inaceptables.

Ejemplo comparativo 2

Síntesis de $\text{Li}_{1,1}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_2$

[0045] Se colocaron 25,73 g LiNO_3 , 27,37 g Ni(OH)_2 , 3,15 g Co(OH)_2 y 0,72 g MnO en un molinillo mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) adaptado con mortero y mano de ágata y se trituró durante 5 minutos. El polvo resultante homogéneo se colocó en una bandeja de combustión de alúmina y se sinterizó en un horno de mufla Degussa-Ney (modelo 3-1750), con el siguiente perfil: rampa 5 °C/minuto hasta 450 °C, mantenido a 450 °C durante 4 horas, rampa 2 °C/minuto hasta 750 °C, mantenido a 750 °C durante 4 horas. Se dejó que la muestra se enfriara de forma natural a temperatura ambiente y, a continuación, se trituró durante 5 minutos en el molinillo mortero para conseguir un intervalo de tamaño de partícula de 1-50 μm . Cuando se sometió a DRX, se demostró que este material no presentaba impurezas visibles. Los parámetros de la red fueron $a=2,8729(3)$ Å y $c=14,184(1)$ Å. Las mediciones electroquímicas de este polvo proporcionaron una capacidad específica en C/8 de 181 mAh/g con una eficacia del primer ciclo del 87 % y un volumen de desprendimiento de gases de 25,4 cc/g. Esto demuestra que no basta con sustituir manganeso únicamente para obtener volúmenes bajos de desprendimiento de gases. Este material presenta capacidad alta, pero también altos volúmenes de desprendimiento de gases.

Ejemplo comparativo 3

Síntesis de $\text{LiNi}_{0,90}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$

[0046] Se mezclaron 77,27 g LiNO_3 (se utilizó el exceso de litio), 4,74 g Co(OH)_2 , y 5,86 g MnCO_3 durante 5 minutos en un molinillo mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) adaptado con un mortero y mano de ágata. Los materiales mezclados se añadieron a un frasco de polietileno de alta densidad de 1L con 85,02 g Ni(OH)_2 y se mezcló mediante agitación. Los polvos precursores homogéneos se colocaron en un crisol de alúmina y se sinterizaron con aire utilizando el siguiente perfil de calentamiento: rampa 5 °C/minuto hasta 450 °C, mantenido a 450 °C durante 4 horas, rampa 2 °C/minuto hasta 775 °C y se mantuvo durante 24 horas. Se dejó que la muestra se enfriara de forma natural a temperatura ambiente y se trituró durante 5 minutos para romper el aglomerado. Cuando se sometió a DRX, se demostró que este material se encontraba en fase pura sin impurezas visibles. Los ensayos de los ciclos demostraron que la capacidad en el ciclo 50 estaba al 59 % de la capacidad inicial. Esto puede compararse con el compuesto en el ejemplo 1, que estaba al 71 % tras 50 ciclos. Esto demostró que el compuesto en el ejemplo 1 presentaba una ciclabilidad superior.

Ejemplo comparativo 4

Síntesis de $\text{LiNi}_{0,87}\text{Co}_{0,1}\text{B}_{0,03}\text{O}_2$

[0047] Se colocaron 19,56 g LiNO_3 (se utilizó el exceso de litio), 20,81 g Ni(OH)_2 , 2,40 g Co(OH)_2 y 0,27 g B_2O_3

5 en un molinillo mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) adaptado con mortero y mano de ágata y se trituró durante 5 minutos. El polvo homogéneo resultante se colocó en una bandeja de combustión de alúmina y se sinterizó con aire en un horno de mufla Degussa-Ney (modelo 3-1750), con el siguiente perfil: rampa 5 °C/minuto hasta 450 °C, mantenido a 450 °C durante 4 horas, rampa 2 °C/minuto hasta 750 °C, mantenido a 750 °C durante 4 horas. Se dejó que la muestra se enfriara de forma natural a temperatura ambiente y, a continuación, se trituró 5 minutos en el molinillo mortero. Cuando se sometió a DRX, se demostró que este material se encontraba en fase pura sin impurezas visibles. Los ensayos de los ciclos demostraron que la capacidad en el ciclo 50 estaba al 40 % de la capacidad inicial. Esto puede compararse con el compuesto en el ejemplo 1, que estaba al 71 % tras 50 ciclos. Esto demostró que el compuesto en el ejemplo 1 presentaba una ciclabilidad superior.

10
15 **[0048]** Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito de forma específica haciendo referencia a las formas de realización preferidas de la misma, los expertos en la técnica entenderán que se pueden realizar diferentes cambios en la forma y detalles en la misma sin alejarse del alcance de la invención incluido en las reivindicaciones adjuntas.

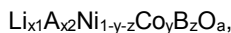
[APLICABILIDAD INDUSTRIAL]

20 **[0049]** Según se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la invención, se presenta una composición adecuada para utilizarse en un cátodo de una batería de litio, un método para formar la composición y una batería de litio que utiliza la composición como material del cátodo.

REIVINDICACIONES

1. Batería de litio, que comprende un cátodo que incluye una composición con una fórmula empírica

5



donde: x_1 es mayor que 0,1 e igual o menor que 1,3,

10

x_2 es mayor que 0,0 e igual o menor que 0,2,

y es mayor que 0,0 e igual o menor que 0,2,

z es mayor que 0,0 e igual o menor que 0,2,

a es mayor que 1,5 y menor que 2,1,

A es al menos un elemento elegido del grupo consistente en bario, magnesio, calcio y estroncio y

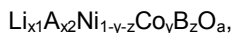
15

B es al menos un elemento elegido del grupo consistente en boro, aluminio, galio, manganeso, titanio, vanadio y circonio,

y donde los átomos A sustituyen los átomos Li y los átomos B y Co sustituyen los átomos Ni de la estructura de LiNiO_2 .

2. Cátodo de una batería de litio, que comprende una composición con una fórmula empírica

20



donde: x_1 es mayor que 0,1 e igual o menor que 1,3,

25

x_2 es mayor que 0,0 e igual o menor que 0,2,

y es mayor que 0,0 e igual o menor que 0,2,

z es mayor que 0,0 e igual o menor que 0,2,

a es mayor que 1,5 y menor que 2,1,

A es al menos un elemento elegido del grupo consistente en bario, magnesio, calcio y estroncio y

30

B es al menos un elemento elegido del grupo consistente en boro, aluminio, galio, manganeso, titanio, vanadio y circonio,

y donde los átomos A sustituyen los átomos Li y los átomos B y Co sustituyen los átomos Ni de la estructura de LiNiO_2 .

35

3. Cátodo de acuerdo con la reivindicación 2, donde A es magnesio y B es manganeso.

4. Cátodo de acuerdo con la reivindicación 2, que incluye además un aglutinante polimérico.

40

5. Cátodo de acuerdo con la reivindicación 4, donde el aglutinante polimérico se elige del grupo consistente en politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno y caucho estireno-butadieno.

6. Cátodo de acuerdo con la reivindicación 3, que incluye además al menos uno de entre negro de humo y grafito.

45

7. Cátodo de acuerdo con la reivindicación 2, donde A es magnesio y B es manganeso, donde el cátodo incluye además un aglutinante polimérico y donde el aglutinante polimérico se elige del grupo consistente en politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno y caucho estireno-butadieno.

50

8. Cátodo de acuerdo con la reivindicación 7, que incluye además al menos uno de entre negro de humo y grafito.

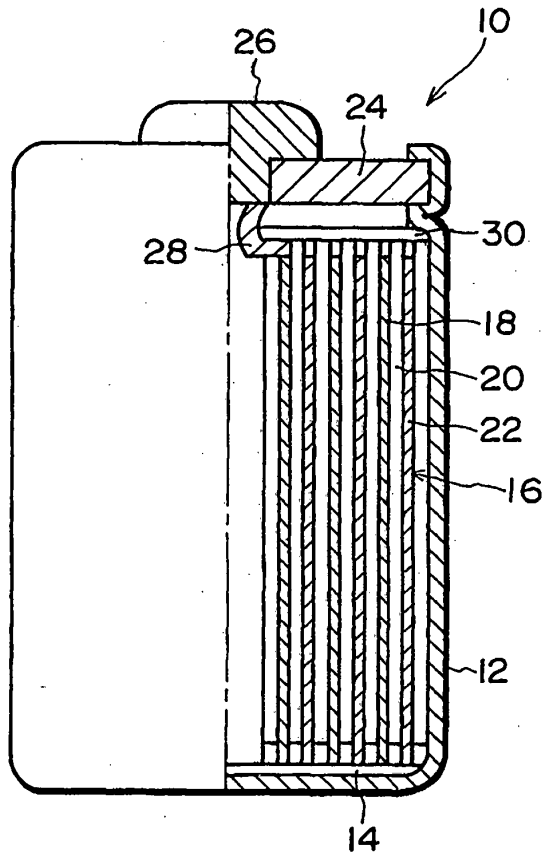


FIG. 1

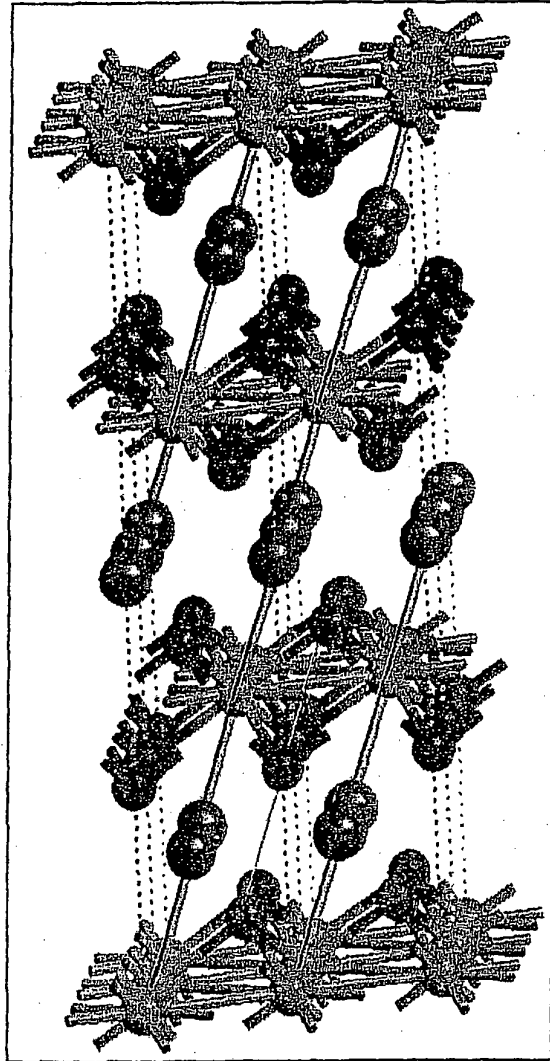
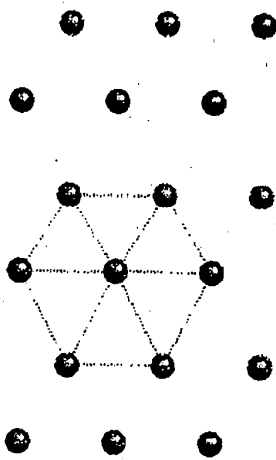
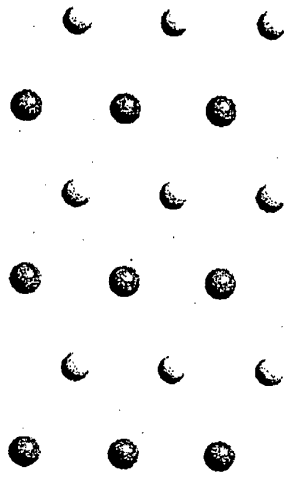


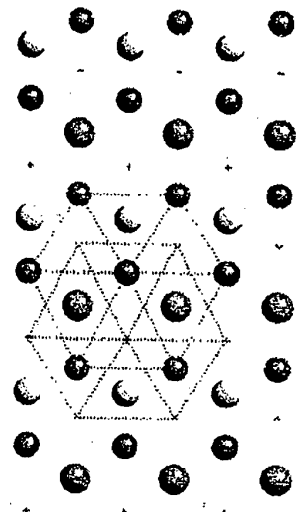
FIG. 2



(A)



(B)



(C)

FIG. 3

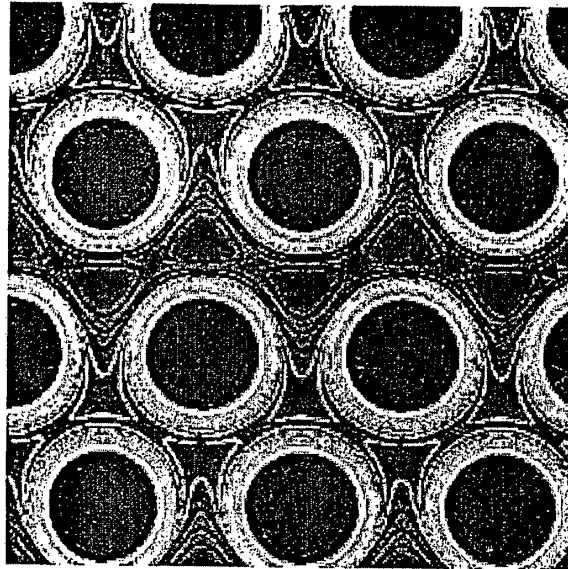
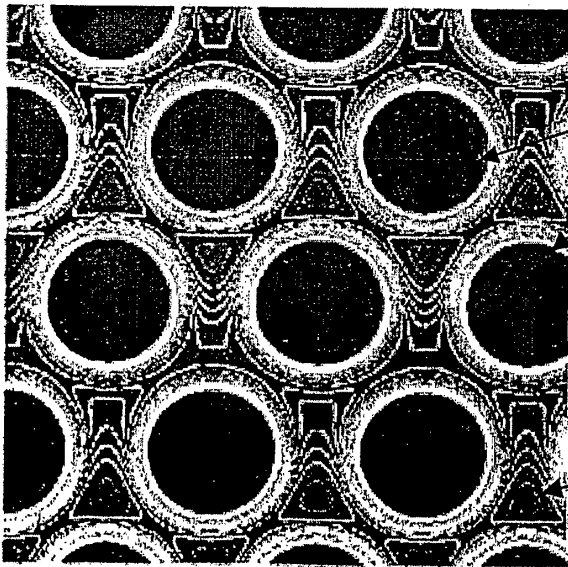


Figura 4a

densidad de carga baja



densidad de carga alta

densidad de carga baja

Figura 4b

FIG. 4

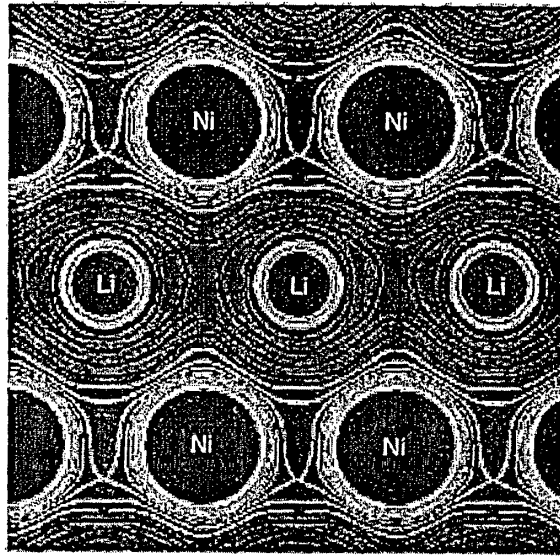


FIG. 5

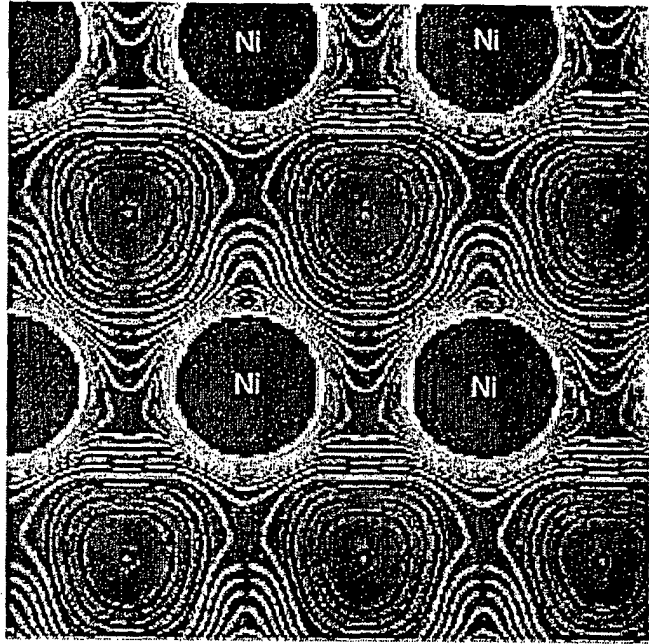


FIG. 6

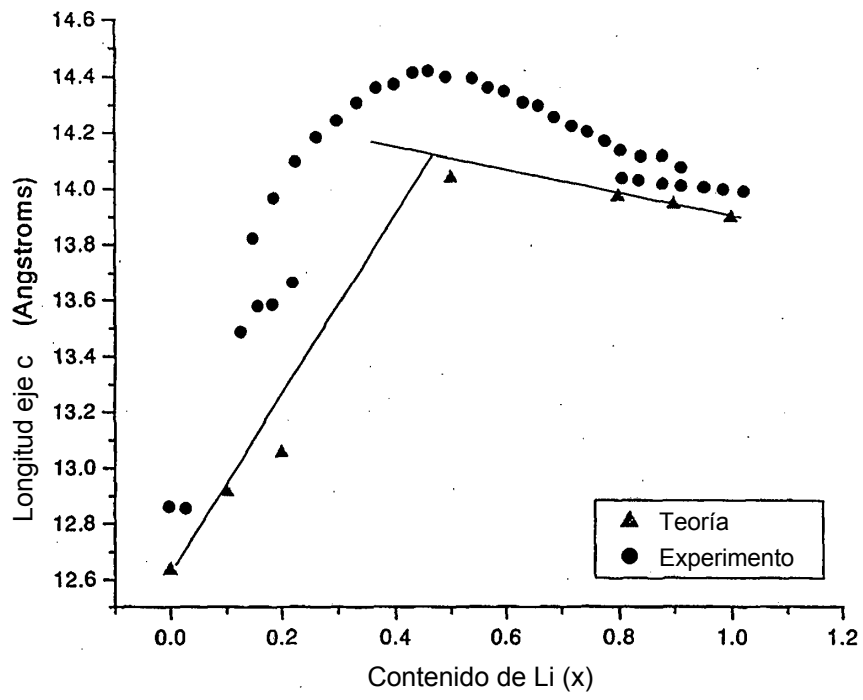


FIG. 7

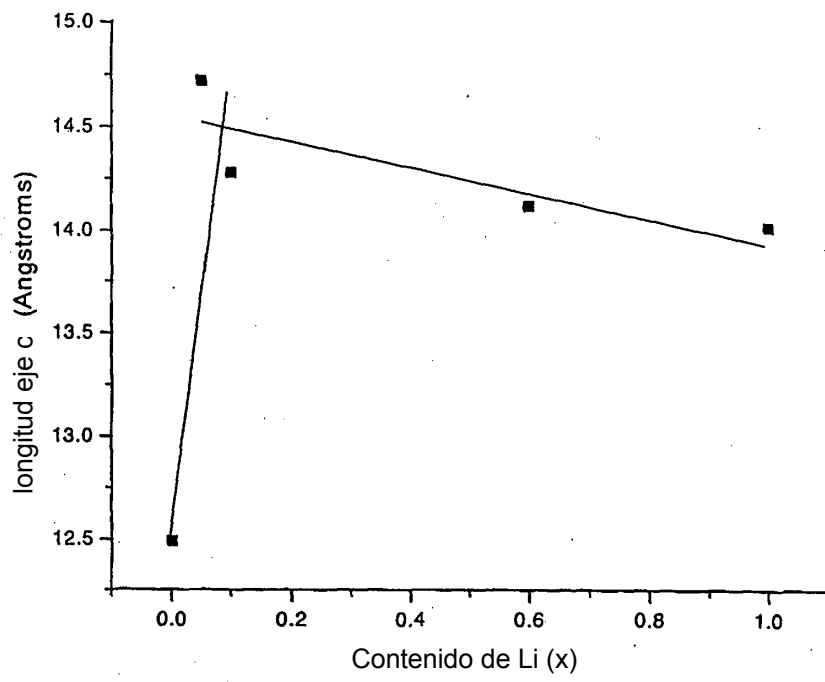


FIG. 8

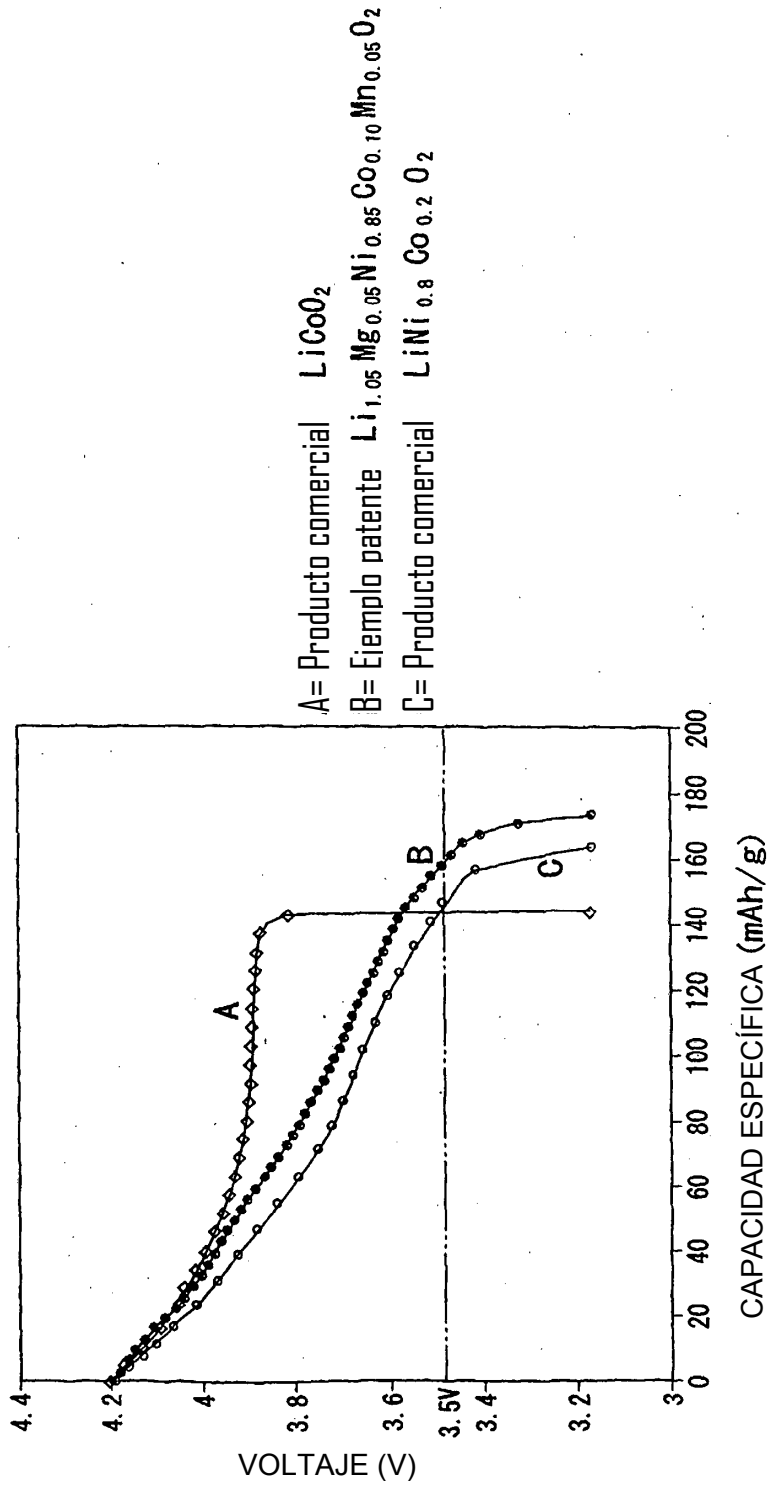


FIG. 9