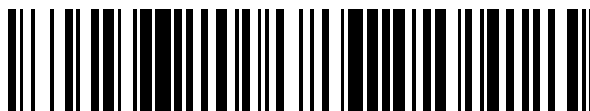


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 035**

51 Int. Cl.:

H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
C01G 31/00 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2005 E 05809319 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 1831110**

54 Título: **Óxido de litio y de vanadio $\text{Li}_{(1+\alpha)}\text{V}_3\text{O}_8$, $0 \leq \alpha \leq 0,25$, y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

22.10.2004 FR 0411310

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

10.03.2016

73 Titular/es:

BLUE SOLUTIONS (50.0%)
Odet
29500 Ergué Gabéric, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)

72 Inventor/es:

GAUBICHER, JOËL;
MOREL, BENOIT;
DUBARRY, MATTHIEU;
GUYOMARD, DOMINIQUE y
DESCHAMPS, MARC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 563 035 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

Óxido de litio y de vanadio $\text{Li}_{(1+\alpha)}\text{V}_3\text{O}_8$, $0 \leq \alpha \leq 0,25$, y procedimiento para su preparación.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un óxido de vanadio y de litio, al compuesto obtenido, así como a su utilización como material activo de un electrodo positivo.

10 Las baterías que comprenden un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito que comprende una sal de litio en solución en un disolvente son ampliamente conocidas. El funcionamiento de estas baterías está garantizado por la circulación reversible de iones litio en el electrolito entre los electrodos. El electrodo positivo está generalmente constituido por un material compuesto que comprende una materia activa, un aglutinante, un material que confiere una conducción electrónica, y eventualmente un compuesto que confiere una conducción iónica. El compuesto que confiere una conducción electrónica puede ser un negro de carbono que no cataliza la oxidación del electrolito de potencial elevado.

15 Se conoce utilizar los óxidos de litio y de vanadio $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0,1 < \alpha \leq 0,25$) como materia activa de electrodo positivo. Son conocidos diferentes procedimientos de preparación de estos compuestos. La solicitud internacional WO2004/024631A describe un procedimiento de fabricación de un polvo cristalino de óxido mixto de litio y de vanadio de fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, estando x comprendido entre 0 y 0,2, que comprende una etapa de preparación de una suspensión acuosa que se pone en contacto con una pasta de NH_4VO_3 y con un polvo de litio monohidratado; una etapa de deshidratación en continuo de dicha suspensión en una corriente de aire caliente a una temperatura comprendida entre 200 y 600°C para formar un polvo seco; y una etapa de calcinación de dicho polvo seco a una temperatura comprendida entre 380°C y 580°C.

25 Un procedimiento particularmente interesante consiste en preparar un gel precursor del óxido mixto, en secar el gel y después a someterlo a un tratamiento térmico. Así, S. Jouanneau, *et al.* [J. Mater. Chem., 2003, 13, 921-927] describen un procedimiento que consiste en preparar un gel añadiendo V_2O_5 a una solución acuosa de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, en secar el gel obtenido después de la maduración bajo agitación a 50°C durante 24 horas, y después en someter el xerogel obtenido a un tratamiento térmico a 350°C o a 650°C durante 10 horas. El inconveniente de este procedimiento es que utiliza un tratamiento térmico durante un largo periodo, aumentando la energía así requerida de manera significativa el coste de producción.

30 Xie *et al.* (Materials letters, 2003, 57, 18, 2682-2687) describen un procedimiento de fabricación de un polvo cristalino de óxido mixto de litio y de vanadio de fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, estando x comprendido entre 0 y 0,2, que comprende una etapa de preparación de un gel de fórmula $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ mediante su puesta en contacto con V_2O_5 y de LiOH ; una etapa de secado del gel a vacío a 50°C; y una etapa de tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C.

40 Los presentes inventores han encontrado ahora que un óxido $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ que tiene unas propiedades al menos equivalentes a las del óxido de la técnica anterior, se podía obtener mediante un procedimiento similar, en el que el tratamiento térmico se efectuaba durante un tiempo que iba de algunos minutos hasta 1 hora.

45 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento simple y poco oneroso para la preparación de un óxido $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0 \leq \alpha \leq 0,25$).

El procedimiento según la presente invención consiste en preparar un gel precursor y en someter dicho gel a un tratamiento térmico. Se caracteriza por que:

50 - el gel precursor se prepara mediante su puesta en contacto con $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ y con un precursor de Li, en cantidades tales que la relación de las concentraciones $[\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}]$ estén comprendidas entre 1,15 y 1,5;

55 - el tratamiento térmico se efectúa en dos etapas: una primera etapa a una temperatura de entre 80°C y 150°C durante un tiempo de 3 horas en 15 días; una segunda etapa a una temperatura de entre 250°C y 350°C, durante un tiempo comprendido entre 4 minutos y 1 hora, bajo aire o bajo atmósfera de nitrógeno o de argón.

En un primer modo de realización, el precursor de Li es LiOH , H_2O . $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ y LiOH , H_2O se introducen en agua bajo atmósfera de nitrógeno, y el gel se forma en aproximadamente 15h. Las concentraciones en precursores pueden variar entre 0,75 mol/l y 3 mol/l para $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ y entre 0,55 mol/l y 2,2 mol/l para LiOH , H_2O .

60 En un segundo modo de realización, se añade al medio de reacción una solución acuosa que contiene del 10 al 50% en volumen de peróxido de hidrógeno. El gel se forma entonces en pocos minutos. Las concentraciones límites utilizables son de 0,05 mol/l a 2 mol/l para $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$, y de 0,04 mol/l a 1,5 mol/l para el precursor de Li.

En el segundo modo de realización:

65 - el precursor de litio se puede seleccionar entre LiOH , H_2O , LiCl , LiNO_3 , o una sal de litio de un ácido carboxílico,

seleccionado por ejemplo entre el acetilacetato de litio, el acetato de litio, el estearato de litio, el formiato de litio, el oxalato de litio, el citrato de litio, el lactato de litio, el tartrato de litio, el piruvato de litio;

5 Se pone en contacto $V_2O_5-\alpha$ con una solución acuosa de peróxido, en presencia de un precursor de litio. El principio de formación del gel se observa después de algunos minutos. El gel está completamente formado después de una maduración de 15 minutos.

10 - las cantidades respectivas de precursor de Li y de $V_2O_5-\alpha$ en el medio de reacción son preferentemente tales que $0,08 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{Li}] < 0,7 \text{ mol.l}^{-1}$; $0,1 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{V}_2\text{O}_5] < 1 \text{ mol.l}^{-1}$. Unas concentraciones demasiado elevadas de reactivos pueden provocar una efervescencia, mientras que unas concentraciones demasiado bajas dan unos precipitados, y ningún gel.

15 El material obtenido mediante el procedimiento de la invención es un óxido $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0, 1 \leq \alpha \leq 0,25$ constituido por unos aglomerados de pequeñas agujas, teniendo dichas agujas una longitud L de 400 a 1000 nm, una anchura l tal que $10 < L/l < 100$ y un grosor e tal que $10 < L/e < 100$.

Un material según la presente invención se puede utilizar para la elaboración de un electrodo compuesto positivo para una batería de litio.

20 En un modo de realización particular, un electrodo positivo según la presente invención está constituido por un material compuesto que contiene:

* un óxido $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ obtenido mediante el procedimiento de la presente invención,

25 * un aglutinante que confiere una resistencia mecánica,

* un compuesto que confiere una conducción electrónica,

30 * eventualmente un compuesto que confiere una conductividad iónica.

El contenido en óxido $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ está comprendido preferiblemente entre el 80 y el 90% en masa. El contenido en aglutinante es preferentemente inferior al 10% en masa. El contenido en compuesto que confiere una conducción electrónica está preferentemente comprendido entre el 5 y el 15% en masa. El contenido en compuesto que confiere una conducción iónica es preferentemente inferior al 5% en masa.

35 El aglutinante puede estar constituido por un polímero no disolvente, por un polímero disolvente o por una mezcla de polímero disolvente y de polímero no disolvente. Puede contener además uno o más compuestos líquidos polares apróticos. El polímero no disolvente se puede seleccionar entre los homopolímeros y los copolímeros de fluoruro de vinilideno, los copolímeros de etileno, de propileno y de un dieno, los homopolímeros y los copolímeros de tetrafluoroetileno, los homopolímeros y los copolímeros de N-vinil-pirrolidona, los homopolímeros y los copolímeros de acrilonitrilo, y los homopolímeros y los copolímeros de metacrilonitrilo. El poli(fluoruro de vinilideno) es particularmente preferido. El polímero no disolvente puede tener unas funciones iónicas. A título de ejemplo de tal polímero, se pueden citar las sales de poliperfluoroéter sulfonato, de los cuales algunas son comercializados bajo la denominación Nafio[®], y las sales de poliestireno sulfonato.

45 El polímero disolvente se puede seleccionar, por ejemplo, entre los poliéteres de estructura lineal, en línea o en bloques, que forman o no una red, a base de poli(óxido de etileno); los copolímeros que contienen la unidad óxido de etileno u óxido de propileno o alilglicidiléter; los polifosfazenos; las redes reticuladas a base de polietilenglicol reticulado por unos isocianatos; los copolímeros de oxietileno y de epiclorigidrina; y las redes obtenidas por policondensación y que tienen unos grupos que permiten la incorporación de grupos reticulables.

50 El compuesto polar aprótico se puede seleccionar entre los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfoamidas y los nitrilos.

55 El compuesto que confiere una conducción electrónica se puede seleccionar, por ejemplo, entre los negros de carbono, los grafitos, las fibras de carbono, los nanohilos de carbono, o los nanotubos de carbono.

60 El compuesto que confiere una conducción iónica es una sal de litio, seleccionada ventajosamente entre LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiR_FSO_3 , LiCH_3SO_3 , las bisperfluoroalquil-sulfonimiduras de litio, las bis- o las trisperfluorosulfonil-metidas de litio.

65 Un electrodo positivo compuesto según la invención se puede elaborar mezclando el óxido $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$, un aglutinante en un disolvente apropiado, un material que confiere una conducción electrónica, y eventualmente una sal de litio, extendiendo la mezcla obtenida en un disco metálico que sirve de colector (por ejemplo un disco de aluminio), después evaporando el disolvente en caliente bajo atmósfera de nitrógeno. El disolvente se selecciona en función

del aglutinante utilizado. Un electrodo positivo puede además ser elaborado por extrusión de una mezcla de sus constituyentes.

5 En electrodo así constituido se puede utilizar en una batería que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separado por un electrolito que comprende una sal de litio en solución en un disolvente. El funcionamiento de tal batería está garantizado por la circulación reversible de iones litio en el electrolito entre los electrodos. Uno de los objetos de la presente invención es una batería en la que el electrolito comprende una sal de litio en solución en un disolvente, caracterizada por que comprende un electrodo positivo que contiene como materia activa el óxido $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ preparado según el procedimiento de la presente invención. Cuando un electrodo positivo que contiene el óxido $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ tal como se obtiene mediante el procedimiento de la invención está montado en una batería, la batería así constituida se encuentra en estado cargado.

15 En una batería según la invención, el electrolito comprende al menos una sal de litio en solución en un disolvente. Como ejemplo de sal, se puede citar LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiR_fSO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{R}_f\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{R}_f\text{SO}_2)_3$ y $\text{LiCF}(\text{R}_f\text{SO}_2)_2$, representando R_f un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o un átomo de flúor.

20 El disolvente del electrolito puede estar constituido por uno o varios compuestos polares apróticos seleccionados entre los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfamidas y los nitrilos. El disolvente está constituido preferentemente por al menos dos carbonatos seleccionados entre el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo y el carbonato de metilo y de etilo. Una batería que tiene un electrolito con un disolvente polar aprótico funciona generalmente en un intervalo de temperatura de -20°C a 60°C .

25 El disolvente del electrolito puede además ser un polímero disolvente. Como ejemplos de polímeros disolventes, se pueden citar los poliéteres de estructura lineal, en línea o en bloques, que forman o no una red, a base de poli(óxido de etileno); los copolímeros que contienen la unidad óxido de etileno u óxido de propileno o alilglicidiléter; los polifosfazenos; las redes reticuladas a base de polietilenglicol reticulado por unos isocianatos; los copolímeros de oxietileno y de epiclohidrina tales como los que se describen en el documento FR 2 770 034; y las redes obtenidas por policondensación y que tienen unos grupos que permiten la incorporación de grupos reticulables. Se pueden citar también los copolímeros de bloques en los que algunos bloques llevan unas funciones que tienen unas propiedades redox. Una batería que tiene un electrolito con un disolvente polimérico funciona generalmente en un intervalo de temperatura de 60°C a 120°C .

35 El disolvente del electrolito puede además ser una mezcla de un compuesto líquido aprótico polar seleccionado entre los compuestos polares apróticos citados antes y de un polímero disolvente. Puede comprender del 2 al 98% en volumen de disolvente líquido, según que se desee un electrolito plastificado con un bajo contenido en compuesto aprótico polar, o un electrolito gelificado con un contenido elevado en compuesto aprótico polar. Cuando el disolvente polimérico del electrolito lleva unas funciones iónicas, la sal de litio es facultativa.

40 El disolvente del electrolito puede asimismo ser una mezcla de un compuesto polar aprótico tal como se ha definido anteriormente o de un polímero disolvente tal como se ha definido anteriormente, y de un polímero polar no disolvente que comprende unas unidades que contienen al menos un heteroátomo seleccionado entre el azufre, el oxígeno, el nitrógeno y el flúor. Tal polímero no disolvente se puede seleccionar entre los homopolímeros y los copolímeros de acrilonitrilo, los homopolímeros y los copolímeros de fluorovinilideno, y los homopolímeros y los copolímeros de N-vinilpirrolidona. El polímero no disolvente puede además ser un polímero que lleva unos sustituyentes iónicos, y en particular una sal de poliperfluoroéter sulfonato (tal como un Nafion[®] antes citado, por ejemplo) o una sal de sulfonato de poliestireno.

50 En otro modo de realización, el electrolito de la batería de la presente invención puede ser un sólido conductor inorgánico, seleccionado entre los compuestos designados habitualmente por Lisicon, es decir unas soluciones sólidas $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ o Ge o Ti ; $\text{Y} = \text{P}$ o As o V), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{AO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ o Ge o Ti ; $\text{A} = \text{Mo}$ o S), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-LiZO}_2$ ($\text{X} = \text{Si}$ o Ge o Ti ; $\text{Z} = \text{Al}$ o Ga o Cr), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{BXO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ o Ge o Ti ; $\text{B} = \text{Ca}$ o Zn), $\text{LiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\text{LiF-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ o $\text{LiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PON}$. Una batería de litio que comprende tal electrolito funciona en un intervalo de temperatura muy ancho, del orden de -20°C a 100°C .

Por supuesto, el electrolito de una batería de la presente invención puede contener además los aditivos utilizados de manera clásica en este tipo de material, y en particular un plastificante, una carga, otras sales, etc.

60 El electrodo negativo de la batería puede estar constituido por un litio metálico o una aleación de litio que puede ser seleccionada entre las aleaciones $\beta\text{-LiAl}$, $\gamma\text{-LiAl}$, Li-Pb (por ejemplo Li_7Pb_2), Li-Cd-Pb , Li-Sn , Li-Sn-Cd , Li-Sn en diferentes matrices, en particular unas matrices oxigenadas o unas matrices metálicas (por ejemplo Cu , Ni , Fe , Fe-C), Li-Al-Mn .

65 El electrodo negativo de la batería puede estar además constituido por un material compuesto que comprende un aglutinante y un material capaz de insertar, de manera reversible, unos iones de litio de bajo potencial redox

(designado en lo sucesivo por material de inserción), habiendo sido litiado dicho material compuesto durante una etapa preliminar. El material de inserción se puede seleccionar entre los materiales carbonados, naturales o de síntesis. Estos materiales carbonados pueden ser, por ejemplo, un coque de petróleo, un grafito, un whisker de grafito, una fibra de carbono, un microsferas de mesocarbono, (designado habitualmente por "meso carbon micro bead"), un coque de brea (designado habitualmente por "pitch coke"), un coque de aguja (designado habitualmente por "needle coke"). El material de inserción se puede seleccionar además entre los óxidos tales como, por ejemplo, Li_xMoO_2 , Li_xWO_2 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_xTiO_2 o entre los sulfuros tales como, por ejemplo $\text{Li}_9\text{Mo}_6\text{S}_6$ y LiTiS_2 o entre los oxisulfuros. Se pueden utilizar asimismo unos compuestos que permiten almacenar reversiblemente el litio de bajo potencial, tales como unos vanadatos amorfos (por ejemplo Li_xNiVO_4), los nitruros (por ejemplo $\text{Li}_{2,6-x}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, $\text{Li}_{2+x}\text{FeN}_2$, $\text{Li}_{7+x}\text{MnN}_4$), los fosfuros (por ejemplo $\text{Li}_{9-x}\text{VP}_4$), los arseniuros (por ejemplo $\text{Li}_{9-x}\text{VAs}_4$) y los óxidos de descomposición reversible (por ejemplo CoO , CuO , Cu_2O). El aglutinante es un aglutinante orgánico estable electroquímicamente en el campo de funcionamiento del electrodo negativo. A título de ejemplo, se pueden citar los homopolímeros de fluoruro de polivinilideno o un copolímero etileno propileno dieno. Es particularmente preferido un poli(fluoruro de polivinilideno). Un electrodo compuesto negativo puede ser elaborado introduciendo el compuesto carbonado en una solución del aglutinante en un disolvente polar aprótico, extendiendo la mezcla obtenida en un disco de cobre que sirve de colector, y evaporando después el disolvente en caliente bajo atmósfera de nitrógeno.

Una batería según la invención que comprende un electrolito sólido puede presentarse en forma de una sucesión de capas constituidas respectivamente por el material del electrodo positivo según la invención y su colector de corriente, el electrolito sólido, y el electrolito negativo y eventualmente su colector de corriente.

Una batería según la invención que comprende un electrolito líquido puede también presentarse en forma de una sucesión de capas constituidas respectivamente por el material del electrodo positivo según la invención y su colector de corriente, un separador impregnado por el electrolito líquido, y el material que constituye el electrodo negativo y eventualmente su colector de corriente.

La presente invención se ilustra más en detalle por los ejemplos dados a continuación, a los que no está sin embargo limitada.

30 Ejemplo 1

Se ha preparado una solución de precursores añadiendo 6,8200 g (1,5 M) de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ y 1,2589 g (1,2 M) de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 25 ml de agua bajo atmósfera de nitrógeno. Se forma un gel G después de un periodo de maduración de 15 horas. Después, se secó el gel durante 15 días con aire a 90°C , después se ha sometido el xerogel así obtenido a un tratamiento a 350°C durante 4 minutos bajo argón. El producto obtenido se designa a continuación como XG-4.

Ejemplo 2

40 Se han preparado otras muestras según el modo de realización del ejemplo 1, modificando la duración de secado (T_s) y/o la duración de tratamiento térmico (T_t), como se indica en la tabla 1 siguiente, en la que la muestra XG-4 del ejemplo 1 se menciona como recordatorio.

Muestra	XG-4	XG-2	XG-5	XG-15a	XG-15b	XG-15c	XG-60
T_s	15 d	15 d	15 d	15 d	3 d	12 d	15 d
T_t min	4	2	5	15	15	15	60

45 Ejemplo 3

Se añadió a 15 ml de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30%, 1 g de V_2O_5 , y 0,1689 g de LiOH . Se formó un gel en pocos minutos.

50 El gel obtenido se ha sometido a un secado a 90°C durante una noche al aire, y después con un tratamiento térmico de 15 minutos a 350°C bajo argón.

Ejemplo 4

55 Se prepararon otras muestras reproduciendo el modo de realización del ejemplo 1, pero efectuando la primera etapa del tratamiento térmico durante un tiempo de 12 horas a 90°C al aire, y para diferentes duraciones de tratamiento (T_t) a 350°C siguientes, en minutos: 1, 2, 3, 4, 5, 15, 30 y 45.

60 La figura 1 representa el diagrama de difracción de los rayos X para las diferentes muestras obtenidas, así como para la muestra inicial antes del tratamiento térmico a 350°C . Se confirma así que un tratamiento térmico de 4 minutos a 350°C es suficiente para hacer que aparezca de manera clara el compuesto $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ de la presente invención, cuya línea está marcada con x en el diagrama.

Ejemplo 5

Medición de los rendimientos

- 5 Los rendimientos electroquímicos de diferentes muestras de óxido se ensayaron en batería swagelok de laboratorio de tipo: Li / electrolito líquido (EC+DMC+LiPF₆) / (XG + carbono), que funciona a temperatura ambiente. Para el electrodo positivo, se añadió negro de carbono a la muestra de óxido XG.
- 10 Se ha efectuado una primera serie de mediciones en condiciones de ciclado correspondiente a 2,5 Li por grupo formular y por hora, por un lado con las muestras XG-2, XG-4, XG-15a, XG-15b y XG-60 según la invención, y por otro lado con una muestra XG-0. Esta muestra XG-0 se obtuvo según el procedimiento del ejemplo, sin el tratamiento térmico a 350°C.
- 15 Se efectuó una segunda serie de mediciones en condiciones de ciclado correspondiente a 0,4 Li por grupo formular y por hora, por un lado con la muestra XG-15c, según la invención y, por otro lado con una muestra SG350. Esta muestra SG350 se obtuvo en las condiciones de la muestra XG-15, pero con un tratamiento térmico a 350°C de 10h, precedido de un aumento de temperatura a razón de 80°C/h.
- 20 Las figuras 2 y 3 representan la variación de la capacidad en función del número de ciclos, respectivamente para la primera serie y para la segunda serie.
- Aparece así, en la figura 2, que para una velocidad de ciclado de 2,5 Li por hora por unidad formular, la duración de tratamiento térmico a 350°C puede ser disminuida hasta 4 minutos sin obtener pérdida significativa de capacidad durante ciclos sucesivos.
- 25 La figura 3 muestra que, para una velocidad de ciclado de 0,4 Li por hora por unidad formular, el tratamiento térmico puede ser disminuido en una decena de horas a 15 minutos sin pérdida significativa de capacidad inicial, y con una retención de capacidad durante ciclos claramente mejorada.
- 30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un óxido $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0 \leq \alpha \leq 0,25$) que consiste en preparar un gel precursor y someter dicho gel a un tratamiento térmico, caracterizado por que:
- 5 - el gel precursor se prepara mediante su puesta en contacto con $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ y con un precursor de Li, en cantidades tales que la relación de las concentraciones $[\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}]$ estén comprendidas entre 1,15 y 1,5;
- 10 - el tratamiento térmico se efectúa en dos etapas: una primera etapa a una temperatura de entre 80°C y 150°C durante un tiempo de 3 horas a 15 días; una segunda etapa a una temperatura de entre 250°C y 350°C , durante un tiempo comprendido entre 4 minutos y 1 hora, bajo aire o bajo atmósfera de nitrógeno o de argón.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el precursor de Li es $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$, y por que $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ y $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ se introducen en agua bajo atmósfera de nitrógeno.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que las concentraciones en precursores varían entre $0,75 \text{ mol/l}$ y 3 mol/l para $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ y entre $0,55 \text{ mol/l}$ y $2,2 \text{ mol/l}$ para $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se añade al medio de reacción una solución acuosa que contiene del 10 al 50% en volumen de peróxido de hidrógeno.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que las concentraciones son de $0,05 \text{ mol/l}$ a 2 mol/l para $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$, y de $0,04 \text{ mol/l}$ a $1,5 \text{ mol/l}$ para el precursor de Li.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el precursor de litio se selecciona entre $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3$, o una sal de litio de un ácido carboxílico.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la sal de litio de ácido carboxílico se selecciona entre el acetilacetato de litio, el acetato de litio, el estearato de litio, el formiato de litio, el oxalato de litio, el citrato de litio, el lactato de litio, el tartrato de litio y el piruvato de litio.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que se pone en contacto $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ con una solución acuosa de peróxido, en presencia de un precursor de litio.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que las cantidades respectivas de precursor de Li y de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ en el medio de reacción son tales que $0,08 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{Li}] < 0,7 \text{ mol.l}^{-1}$ y $0,1 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{V}_2\text{O}_5] < 1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Fig. 1

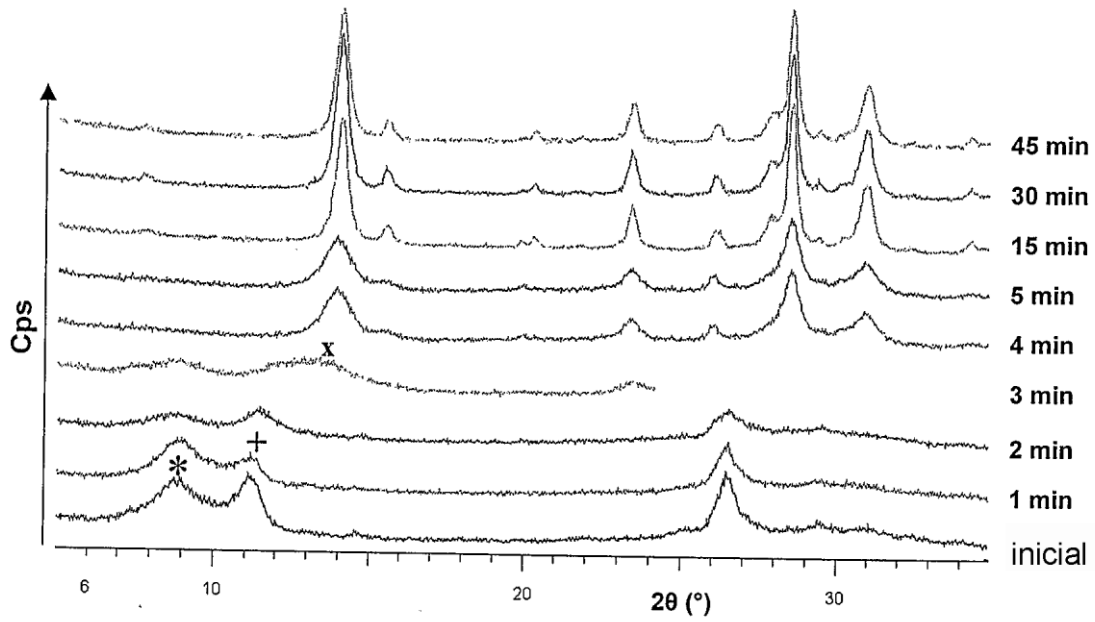


Fig. 2

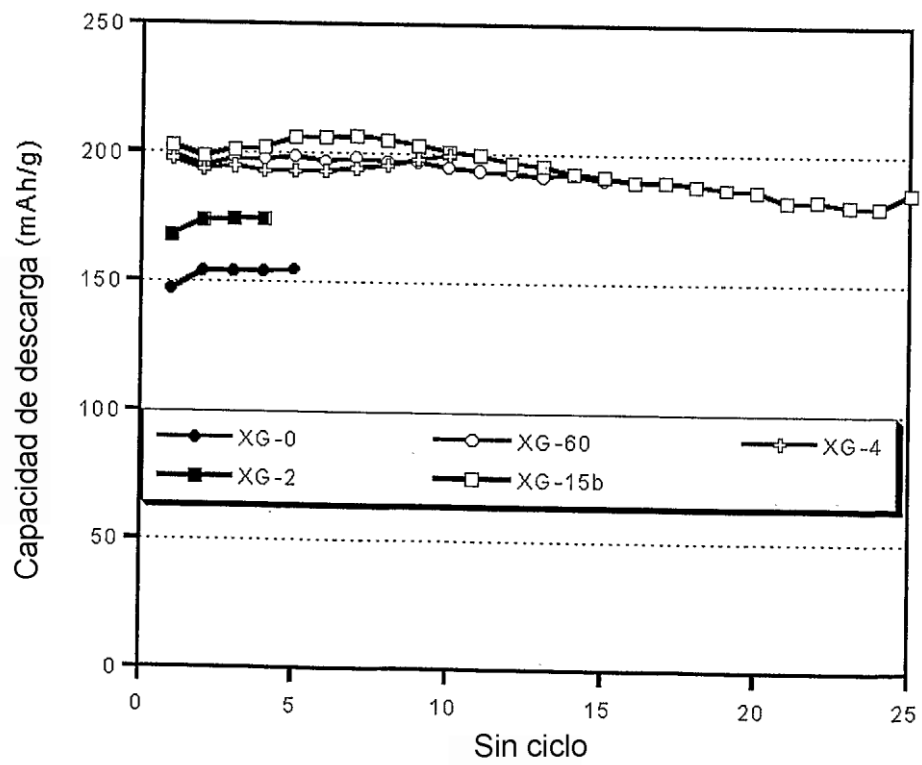


Fig. 3

