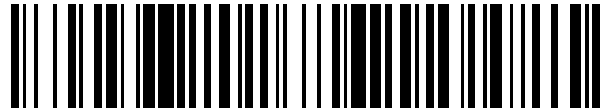


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 356**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2013 E 13739249 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2872449**

54 Título: **Compuestos de níquelato dopados**

30 Prioridad:

10.07.2012 GB 201212268

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

07.07.2016

73 Titular/es:

**FARADION LTD. (100.0%)
The Innovation Centre, 217 Portobello
Sheffield S1 4DP, GB**

72 Inventor/es:

**BARKER, JEREMY y
HEAP, RICHARD**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 576 356 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

Compuestos de niquelato dopados

5 ÁMBITO DE LA PRESENTE INVENCION

La presente invención se refiere a compuestos nuevos de niquelato dopados, a su método de preparación, a nuevos electrodos en los cuales se usa un material activo que comprende dichos compuestos de niquelato dopados y al uso de estos electrodos, por ejemplo en un sistema de acumulación de energía.

10

ANTECEDENTES DE LA PRESENTE INVENCION

Las baterías de iones de sodio son análogas en muchos aspectos a las baterías de iones de litio que son de uso corriente hoy en día; ambas son baterías secundarias reutilizables que llevan un ánodo (electrodo negativo), un cátodo (electrodo positivo) y un electrolito, ambas pueden acumular energía y ambas se cargan y descargan por un mecanismo de reacción similar. Al cargar una batería de iones de sodio (o de iones de litio) los iones Na^+ (o Li^+) se desprenden del cátodo y se insertan en el ánodo. Al mismo tiempo, para equilibrar la carga, pasan electrones del cátodo por el circuito externo del cargador y van hacia el ánodo de la batería. Durante la descarga ocurre el mismo proceso pero a la inversa.

20

La tecnología de las baterías de iones de litio ha gozado de gran atención en los últimos años y proporciona las baterías portátiles preferidas para la mayoría de dispositivos electrónicos actualmente en uso; sin embargo el litio no es un metal de obtención barata y se considera demasiado caro para emplearlo en aplicaciones a gran escala. En cambio la tecnología de las baterías de iones de sodio todavía se encuentra en una fase bastante primaria, pero se considera ventajosa; el sodio abunda mucho más que el litio y algunos investigadores predicen que proporcionará un modo más económico y duradero de almacenar energía en el futuro, en particular para aplicaciones a gran escala tales como el almacenamiento de energía en la red eléctrica. No obstante aún hay que hacer mucho trabajo antes de que las baterías de iones de sodio sean una realidad comercial.

25

El $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ es un material iónico de Na conocido en el cual el níquel está presente como Ni^{2+} , mientras que el manganeso está en forma de Mn^{4+} . El material está configurado con los átomos de Na y Ni dispuestos en sitios discretos dentro de la estructura. Los iones níquel (Ni^{2+}) son un elemento redox que contribuye a la capacidad específica reversible y los iones manganeso (Mn^{4+}) hacen el papel de un estabilizador estructural. El compuesto $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ se parece al $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ en que los iones Ni^{2+} aportan el centro redox activo y los iones Ti^{4+} están presentes para estabilizar la estructura. Hay abundante literatura que describe la preparación del $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (y en menor medida del $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$) como precursor en la obtención de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mediante intercambio iónico $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ para las aplicaciones con iones Li. Un método de síntesis directa para preparar estos materiales de Li produce unos compuestos desordenados no deseados, debido por ejemplo a que los átomos de litio y de níquel comparten sitios estructurales.

30

Los recientes estudios electroquímicos de Komaba y otros, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 3859, describen cómo los electrodos de carbono duro y los electrodos recubiertos de $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ responden a la inserción de sodio en soluciones electrolíticas de carbonato de propileno. Los resultados demuestran que, aunque el $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ refleja cierto potencial de carga y descarga reversible, la capacidad del material decae un 25% o más tras solo 40 ciclos.

45

Kim, Kang y otros, Adv. Energy Mater. 2011, 1, 33-336 también tratan la preparación de un material recubierto de óxido con una estructura, normalizada a 2O^{2-} , de $\text{Na}_{0,85}\text{Li}_{0,17}\text{Ni}_{0,21}\text{Mn}_{0,64}\text{O}_2$ y su uso para intercalar reversiblemente sodio en un material catódico de sodio. Sin embargo, tal como se describe en este artículo, este material solo tiene un modesto comportamiento electroquímico.

50

La patente WO2011/089958 y el documento US2012/092561 de su familia de patentes US revelan el compuesto $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{M}_2\text{O}_2$ (donde M2 representa al menos un tipo de elemento elegido entre Mn, Ti, Ca y Mg; b cumple $0,85 \leq b \leq 1,05$; x cumple $0,05 \leq x \leq 0,30$; y es $0,01 \leq y \leq 0,1$; y z cumple $0 \leq z \leq 0,05$). También aporta el material activo del electrodo positivo para baterías secundarias con electrolito no acuoso. La patente US2012/070743 revela un material activo positivo con la fórmula $\text{Li}_x(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_y$ (fórmula 1, en la cual $0,95 \leq x \leq 1,05$, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p + q + r = 1$ y $0 < y \leq 2,025$).

55

La patente EP2416411 revela un material activo para el electrodo positivo de una batería de iones de litio, que es $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{M}_{1-y})\text{O}_z$, donde M está escogido del grupo formado por Mn, Co, Mg, Al, Ti, Cr, Fe, Cu y Zr, x está comprendido en el intervalo 0,9-1,2, y está comprendido en el intervalo 0,3-0,95 y z está comprendido en el intervalo 1,8-2,4.

60

La patente US2012/028128 revela un material catódicamente activo $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_{f+[\text{sigma}]}$; los ejemplos 1-7 y 1-8 revelan niquelatos de litio y manganeso. La patente US2005/0202316 revela el $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{O}_2$ (fórmula 1), donde $0,90 \leq a \leq 1,2$ y $0,5 \leq b \leq 0,9$.

65

La patente US2003/0180616 revela los compuestos $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0,75}\text{Co}_{0,15}\text{Ti}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$.

La patente US2002/142225 revela una composición de material activo positivo para una batería de litio recargable.

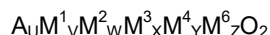
La patente US2009/290287 revela el uso de un electrolito acuoso o no acuoso para un electrodo negativo.

En KIM J-H Y OTROS: "Electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-3x)/2}\text{Mn}_{(1+x)/2}]\text{O}_2$ cathode materials synthesized by a sol-gel method" [*Rendimiento electroquímico de materiales catódicos de $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-3x)/2}\text{Mn}_{(1+x)/2}]\text{O}_2$ sintetizados por un método sol-ge*], JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 119-121, 1 de junio de 2003 (01-06-2003), páginas 166-170, se revela el compuesto $\text{Li}[\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,55}]\text{O}_2$.

En SHINICHI KOMABA, WATARU MURATA, TORU ISHIKAWA, NAOAKI YABUUCHI, TOMOAKI OZEKI, TETSURI NAKAYAMA, ATSUSHI OGATA, KAZUMA GOTOH, KAZU: "Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries" [*Inserción electroquímica de Na e interfase de electrolito sólido para electrodos de carbono duro y su aplicación a baterías de iones Na*], ADV. FUNCT. MATER., vol. 21, 11 de agosto de 2011 (11-08-2011), páginas 3859-3867, se revela que el litio se puede sustituir por sodio en los materiales activos de niquelato para electrodos de baterías de iones litio.

El objeto de la presente invención es proporcionar nuevos compuestos. Asimismo la presente invención tiene como objeto proporcionar un electrodo rentable que contenga un material activo fácil de preparar. Otra meta de la presente invención es proporcionar un electrodo que tenga inicialmente una gran capacidad específica de descarga y que pueda recargarse muchas veces sin pérdida importante de capacidad de carga.

Por tanto, en su primer aspecto, la presente invención proporciona compuestos de la fórmula:



en la cual

A es uno o varios metales alcalinos, incluyendo sodio y/o potasio, ya sea solos o mezclados con litio como componente minoritario;

M^1 es níquel en estado de oxidación +2

M^2 comprende uno o más metales en estado de oxidación +4, elegidos entre manganeso, titanio y zirconio;

M^3 comprende uno o más metales en estado de oxidación +2, elegidos entre magnesio, calcio, cobre, cinc y cobalto;

M^4 comprende uno o más metales en estado de oxidación +4, elegidos entre titanio, manganeso y zirconio;

M^5 comprende uno o más metales en estado de oxidación +3, elegidos entre aluminio, hierro, cobalto, molibdeno, cromo, vanadio, escandio e ytrio;

donde además

U está comprendido en el intervalo $1 < U < 2$;

V está comprendido en el intervalo $0,25 < V < 1$;

W está comprendido en el intervalo $0 < W < 0,75$;

X está comprendido en el intervalo $0 \leq X < 0,5$;

Y está comprendido en el intervalo $0 \leq Y < 0,5$;

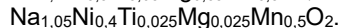
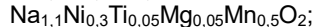
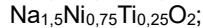
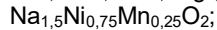
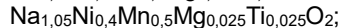
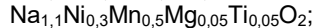
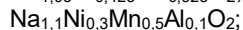
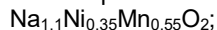
Z está comprendido en el intervalo $0 \leq Z < 0,5$;

y además $(U + V + W + X + Y + Z) \leq 3$.

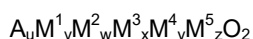
Preferiblemente $(U + V + W + X + Y + Z) \leq 2,5$.

Preferiblemente la presente invención proporciona un compuesto con la fórmula anterior, donde U está comprendido en el intervalo $1 < U < 1,5$; V está comprendido en el intervalo $0,25 < V < 1$; preferiblemente $0,3 < V < 1$; W está comprendido en el intervalo $0 < W < 0,75$; X está comprendido en el intervalo $0 \leq X < 0,25$; Y está comprendido en el intervalo $0 \leq Y < 0,25$; Z está comprendido en el intervalo $0 \leq Z < 0,25$.

Los compuestos especialmente preferidos de la fórmula anterior incluyen:



En un segundo aspecto la presente invención proporciona un electrodo que contiene un compuesto activo de la fórmula:



5 en la cual

A es uno o varios metales alcalinos, incluyendo sodio y/o potasio, ya sea solos o mezclados con litio como componente minoritario;

10 M^1 es níquel en estado de oxidación +2

M^2 comprende uno o más metales en estado de oxidación +4, elegidos entre manganeso, titanio y zirconio;

M^3 comprende uno o más metales en estado de oxidación +2, elegidos entre magnesio, calcio, cobre, cinc y cobalto;

M^4 comprende uno o más metales en estado de oxidación +4, elegidos entre titanio, manganeso y zirconio;

15 M^5 comprende uno o más metales en estado de oxidación +3, elegidos entre aluminio, hierro, cobalto, molibdeno, cromo, vanadio, escandio e ytrio;

donde además

U está comprendido en el intervalo $1 < U < 2$;

V está comprendido en el intervalo $0,25 < V < 1$;

W está comprendido en el intervalo $0 < W < 0,75$;

20 X está comprendido en el intervalo $0 \leq X < 0,5$;

Y está comprendido en el intervalo $0 \leq Y < 0,5$;

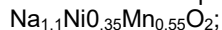
Z está comprendido en el intervalo $0 \leq Z < 0,5$;

y además $(U + V + W + X + Y + Z) \leq 3$.

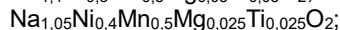
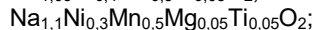
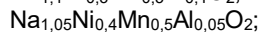
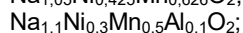
25 Preferiblemente $(U + V + W + X + Y + Z) \leq 2,5$.

Preferiblemente la presente invención proporciona un electrodo que contiene un compuesto activo con la fórmula anterior, donde U está comprendido en el intervalo $1 < U < 1,5$; V está comprendido en el intervalo $0,25 < V < 1$; preferiblemente $0,3 < V < 1$; W está comprendido en el intervalo $0 < W < 0,75$; X está comprendido en el intervalo $0 \leq X \leq 0,25$; Y está comprendido en el intervalo $0 \leq Y \leq 0,25$; Z está comprendido en el intervalo $0 \leq Z \leq 0,25$.

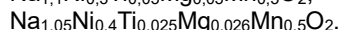
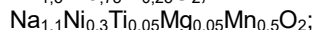
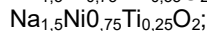
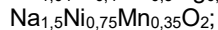
Los electrodos especialmente preferidos contienen uno o más compuestos activos elegidos entre:



35 $Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,626}O_2;$



40 $Na_{1,04}Ni_{0,4}Mn_{0,5}Mg_{0,025}Ti_{0,025}O_2;$



45 Los electrodos según la presente invención sirven para muchas aplicaciones diferentes, tales como, por ejemplo, dispositivos de almacenamiento de energía, baterías recargables, aparatos electroquímicos y electrocrómicos.

Los electrodos según la presente invención se utilizan ventajosamente junto con un contraelectrodo y uno o más materiales electrolíticos. Los materiales electrolíticos pueden ser cualquiera de los materiales corrientes o conocidos, incluyendo electrolito(s) acuoso(s) o no acuoso(s) o mezclas de ellos.

50

En un tercer aspecto la presente invención proporciona un dispositivo de almacenamiento de energía mediante un electrodo que lleva los materiales activos arriba descritos y sobre todo un dispositivo de almacenamiento de energía para usar como uno o más de los siguientes acumuladores: una batería iónica de iones de sodio y/o litio y/o potasio; una batería iónica de metal de sodio y/o litio y/o potasio; una batería iónica de iones de sodio y/o litio y/o potasio con electrolito no acuoso; una batería iónica de iones de sodio y/o litio y/o potasio con electrolito acuoso.

55

Los nuevos compuestos de la presente invención se pueden preparar empleando cualquier método conocido y/o conveniente. Por ejemplo, los materiales precursores se pueden calentar en un horno para facilitar un proceso de reacción en estado sólido.

60

En un cuarto aspecto la presente invención proporciona un método particularmente ventajoso para preparar los compuestos arriba descritos, que comprende las etapas de:

a) mezclar los materiales de partida, preferiblemente de forma íntima, y luego prensar la mezcla para obtener una pastilla;

65

b) calentar los materiales de partida mezclados en un horno a una temperatura comprendida entre 400°C y 1500°C, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 500°C y 1200°C, durante 2 hasta 20 horas; y
c) dejar enfriar el producto de la reacción.

5 La reacción se efectúa preferiblemente bajo una atmósfera de aire ambiental y como alternativa bajo una atmósfera de gas inerte.

También se pueden preparar materiales iónicos de litio a partir de los derivados sódicos mediante la conversión de los materiales iónicos de sodio en materiales iónicos de litio por intercambio iónico.

10 Las maneras usuales de lograr el intercambio iónico de Na a Li consisten en:
1. mezclar el material rico en iones sodio con un exceso de un material de iones litio, p.ej. LiNO_3 , calentar por encima del punto de fusión del LiNO_3 (264°C), enfriar y después lavar para eliminar el exceso de LiNO_3 y los productos de las reacciones secundarias;
15 2. tratar el material rico en iones Na con una solución acuosa de sales de litio, por ejemplo LiCl 1 M en agua; y
3. tratar el material rico en iones Na con una solución no acuosa de sales de litio, por ejemplo LiBr en uno o más alcoholes alifáticos tales como hexanol, propanol, etc.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LAS FIGURAS

20 La presente invención se describe seguidamente haciendo referencia a las siguientes figuras:
FIGURA 1(A): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva del voltaje de descarga en el tercer ciclo (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica del cátodo [mAh/g]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$.
25 FIGURA 1(B): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva de la capacidad diferencial en el tercer ciclo (capacidad diferencial [mAh/g/V] frente al voltaje de la batería de iones Na [V]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$.
FIGURA 1(C): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva del voltaje de carga-descarga en los 4 primeros ciclos (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica acumulada del cátodo [mAh/g]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$.
30 FIGURA 1(D): se refiere a una batería de iones Na y representa el rendimiento del ciclo de vida (capacidad específica del cátodo [mAh/g] frente al número de ciclos) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$.
FIGURA 2(A): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva del voltaje de descarga en el tercer ciclo (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica del cátodo [mAh/g]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$.
35 FIGURA 2(B): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva de la capacidad diferencial en el tercer ciclo (capacidad diferencial [mAh/g/V] frente al voltaje de la batería de iones Na [V]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$.
FIGURA 2(C): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva del voltaje de carga-descarga en los 4 primeros ciclos (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica acumulada del cátodo [mAh/g]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$.
40 FIGURA 2(D): se refiere a una batería de iones Na y representa el rendimiento del ciclo de vida (capacidad específica del cátodo [mAh/g] frente al número de ciclos) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$.
45 FIGURA 3(A): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva del voltaje de descarga en el tercer ciclo (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica del cátodo [mAh/g]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$.
FIGURA 3(B): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva de la capacidad diferencial en el tercer ciclo (capacidad diferencial [mAh/g/V] frente al voltaje de la batería de iones Na [V]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$.
50 FIGURA 3(C): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva del voltaje de carga-descarga en los 4 primeros ciclos (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica acumulada del cátodo [mAh/g]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$.
FIGURA 3(D): se refiere a una batería de iones Na y representa el rendimiento del ciclo de vida (capacidad específica del cátodo [mAh/g] frente al número de ciclos) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$.
55 FIGURA 4(A): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva del voltaje de descarga en el tercer ciclo (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica del cátodo [mAh/g]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$.
FIGURA 4(B): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva de la capacidad diferencial en el tercer ciclo (capacidad diferencial [mAh/g/V] frente al voltaje de la batería de iones Na [V]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$.
60 FIGURA 4(C): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva del voltaje de carga-descarga en los 4 primeros ciclos (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica acumulada del cátodo [mAh/g]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$.
65

FIGURA 4(D): se refiere a una batería de iones Na y representa el rendimiento del ciclo de vida (capacidad específica del cátodo [mAh/g] frente al número de ciclos) de una batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,40}Mn_{0,50}Mg_{0,25}Ti_{0,25}O₂.

5 FIGURA 5(A): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva del voltaje de descarga en el primer ciclo (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica del cátodo [mAh/g]) de una batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,525}O₂.

FIGURA 5(B): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva de la capacidad diferencial en el segundo ciclo (capacidad diferencial [mAh/g/V] frente al voltaje de la batería de iones Na [V]) de una batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,525}O₂.

10 FIGURA 5(C): se refiere a una batería de iones Na y representa la curva del voltaje de carga-descarga en los 3 primeros ciclos (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica acumulada del cátodo [mAh/g]) de una batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,525}O₂.

FIGURA 5(D): se refiere a una batería de iones Na y representa el rendimiento del ciclo de vida (capacidad específica del cátodo [mAh/g] frente al número de ciclos) de una batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,525}O₂.

15 FIGURA 6(A): es un difractograma DRX de Na_{1,1}Ni_{0,3}Mn_{0,5}Mg_{0,05}Ti_{0,05}O₂ preparado según el ejemplo 1 de la presente invención; y

FIGURA 6(B): es un difractograma DRX de Na_{1,05}Ni_{0,4}Mn_{0,5}Mg_{0,25}Ti_{0,25}O₂ preparado según el ejemplo 2 de la presente invención.

20 DESCRIPCIÓN DETALLADA

Los materiales según la presente invención se preparan empleando el siguiente genérico:

25 Método genérico de síntesis:

Las cantidades necesarias de los materiales precursores se mezclan íntimamente y se prensan en forma de pastilla. Luego la mezcla resultante se calienta en un horno tubular mediante una atmósfera de aire ambiental o un flujo de gas inerte (p.ej. de argón o nitrógeno), a una temperatura de horno entre 400°C y 1500°C hasta que se forma el producto de la reacción. Para ciertos materiales se emplea una única etapa de calentamiento y para otros (tal como se indica en la tabla 1 siguiente) más de una. Una vez enfriado, el producto de la reacción se extrae del horno y se muele para convertirlo en polvo.

Dicho método se empleó para preparar varios niquelatos dopados ricos en álcali, como los de los ejemplos 1 a 4 resumidos en siguiente la tabla 1:

35

Tabla 1

EJEMPLO	COMPUESTO A SINTETIZAR	MATERIALES DE PARTIDA	CONDICIONES DE HORNO
1	Na _{1,1} Ni _{0,3} Mn _{0,5} Mg _{0,05} Ti _{0,05} O ₂	Na ₂ CO ₃ , NiCO ₃ MnO ₂ Mg(OH) ₂ TiO ₂	1) Aire/900°C, tiempo de permanencia 8 horas 2) Aire/900°C, tiempo de permanencia 8 horas 3) Aire/950°C, tiempo de permanencia 8 horas
2	Na _{1,05} Ni _{0,4} Mn _{0,5} Mg _{0,025} Ti _{0,025} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃ Mg(OH) ₂ TiO ₂	1) Aire/900°C, tiempo de permanencia 5 veces 8 horas 2) Aire/900°C, tiempo de permanencia 8 horas 3) Aire/950°C, tiempo de permanencia 8 horas
3	Na _{1,1} Ni _{0,3} Ti _{0,05} Mg _{0,05} Mn _{0,5} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃ Mg(OH) ₂ MnO ₂	Aire/900°C, tiempo de permanencia 8 horas
4	Na _{1,05} Ni _{0,4} Ti _{0,025} Mg _{0,025} Mn _{0,5} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃ Mg(OH) ₂ MnO ₂	Aire/900°C, tiempo de permanencia 15 veces 8 horas

40 Análisis del producto por DRX

Todos los productos se analizaron por técnicas de difracción de rayos X, usando un difractómetro de polvo Siemens D5000, con el fin de confirmar la preparación de los materiales que se querían sintetizar, establecer la pureza de fase del producto y determinar los tipos de impurezas presentes. A partir de esta información se pueden determinar los parámetros de red de la celda unitaria.

45

Las condiciones operativas empleadas para obtener los espectros de DRX ilustrados en las figuras 1A, 2A, 3A, 4A, 5 y 6A son las siguientes:

Tamaños de las rendijas: 1 mm, 1 mm, 0,1 mm
 Intervalo: $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$
 Longitud de onda de los rayos X = 1,5418 Å (Angstroms) (Cu K α)
 Velocidad: 0.5 segundos/paso
 Incremento: 0,015°

10 Resultados electroquímicos

Los materiales sintetizados se probaron i) usando una batería de ensayo con ánodo de litio metal o ii) una batería de ensayo de iones Na con un ánodo de carbono duro. También se pueden probar usando una batería de iones Li con un ánodo de grafito. Las baterías se pueden confeccionar según los siguientes procedimientos:

15 Procedimiento genérico para hacer una batería electroquímica de litio metal

El electrodo positivo se prepara por moldeo en disolvente de una lechada del material activo, carbono conductor, aglutinante y disolvente. El carbono conductor es Super P (Timcal). El copolímero PVdF (p.ej. Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.) se usa como aglutinante y la acetona como disolvente. Después se vierte la lechada sobre vidrio y al evaporarse el disolvente se forma un electrodo suelto. Luego el electrodo se seca a unos 80°C. El film de electrodo contiene los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso: 80% de material activo, 8% de carbono Super P y 12% de aglutinante Kynar 2801. Opcionalmente puede usarse un colector de corriente de aluminio para el contacto del electrodo positivo. Como electrodo negativo se puede usar litio metálico sobre un colector de corriente de cobre. El electrolito puede ser uno de los siguientes: (i) una solución 1 M de LiPF₆ en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) en relación ponderal 1:1; (ii) una solución 1 M de LiPF₆ en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) en relación ponderal 1:1; o (iii) una solución 1 M de LiPF₆ en carbonato de propileno (PC). Entre el electrodo positivo y el electrodo negativo se interpone un separador de fibra de vidrio (Whatman, GF/A) o de polipropileno poroso (p.ej. Celgard 2400) humectado por el electrolito.

30 Procedimiento genérico para hacer una batería de carbono duro-iones Na

El electrodo positivo se prepara por moldeo en disolvente de una lechada del material activo, carbono conductor, aglutinante y disolvente. El carbono conductor es Super P (Timcal). El copolímero PVdF (p.ej. Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.) se usa como aglutinante y la acetona como disolvente. Después se vierte la lechada sobre vidrio y al evaporarse el disolvente se forma un electrodo suelto. Luego el electrodo se seca a unos 80°C. El film de electrodo contiene los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso: 80% de material activo, 8% de carbono Super P y 12% de aglutinante Kynar 2801. Opcionalmente puede usarse un colector de corriente de aluminio para el contacto del electrodo positivo.

El electrodo negativo se prepara por moldeo en disolvente de una lechada del material activo de carbono duro (Carbotron P/J, suministrado por Kureha), carbono conductor, aglutinante y disolvente. Como carbono conductor se usa Super P (Timcal). El copolímero PVdF (p.ej. Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.) se utiliza como aglutinante y la acetona como disolvente. Luego se vierte la lechada sobre vidrio y al evaporarse el disolvente se forma un electrodo suelto. Después el electrodo se seca a 80°C aproximadamente. El film de electrodo lleva los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso: 84% de material activo, 4% de carbono Super P y 12% de aglutinante Kynar 2801. Opcionalmente se puede usar un colector de corriente de cobre para el contacto del electrodo negativo.

50 Procedimiento genérico para hacer una batería de grafito-iones Li

El electrodo positivo se prepara por moldeo en disolvente de una lechada del material activo, carbono conductor, aglutinante y disolvente. El carbono conductor es Super P (Timcal). El copolímero PVdF (p.ej. Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.) se usa como aglutinante y la acetona como disolvente. Después se vierte la lechada sobre vidrio y al evaporarse el disolvente se forma un electrodo suelto. Luego el electrodo se seca a unos 80°C. El film de electrodo contiene los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso: 80% de material activo, 8% de carbono Super P y 12% de aglutinante Kynar 2801. Opcionalmente puede usarse un colector de corriente de aluminio para el contacto del electrodo positivo.

El electrodo negativo se prepara por moldeo en disolvente de una lechada del material activo de grafito (Crystalline Graphite, suministrado por Conoco Inc.), carbono conductor, aglutinante y disolvente. Como carbono conductor se usa Super P (Timcal). El copolímero PVdF (p.ej. Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.) se utiliza como aglutinante y la acetona como disolvente. Luego se vierte la lechada sobre vidrio y al evaporarse el disolvente se forma un electrodo suelto. Después el electrodo se seca a 80°C aproximadamente. El film de electrodo lleva los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso: 92% de material activo, 2% de carbono Super P y 6% de aglutinante Kynar 2801. Opcionalmente se puede usar un colector de corriente de cobre para el contacto del electrodo negativo.

Comprobación de las baterías

Las baterías se prueban del modo siguiente, usando técnicas de ciclado a corriente constante.

- 5 La batería se cicla a una determinada densidad de corriente entre límites de voltaje prefijados. Se usa un ciclador comercial de baterías de Maccor Inc. (Tulsa, OK, USA). Durante la carga se extraen iones sodio (litio) del material activo. Durante la descarga se reinsertan iones sodio (litio) en el material activo.

Resultados:

- 10 Los datos representados en las figuras 1A, 1B, 1C y 1D proceden de los datos de ciclado a corriente constante para un material activo de $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ en una batería de iones Na, en la cual este material catódico estaba acoplado a un material anódico de carbono duro (Carbotron P/J). El electrolito utilizado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos a corriente constante se registraron a una densidad de corriente aproximada de $0,10 \text{ mA/cm}^2$ entre límites de voltaje a 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que la batería de iones Na se cargara totalmente, la batería se mantuvo potencioestáticamente a 4,00 V al final del proceso de carga a corriente constante, hasta que la densidad de corriente bajó al 20% del valor de la corriente constante. La comprobación se realizó a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la batería los iones sodio se extraen del material catódico activo y se insertan en el ánodo de carbono duro. Durante el subsiguiente proceso de descarga los iones sodio se extraen del carbono duro y se reinsertan en el material catódico activo.

- 25 La figura 1A representa la curva de voltaje de descarga en el tercer ciclo (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica del cátodo [mAh/g]) de la batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$. La capacidad específica del cátodo en este ciclo corresponde a 68 mAh/g.

- 30 La figura 1B representa la curva de la capacidad diferencial en el tercer ciclo (capacidad diferencial [mAh/g/V] frente al voltaje de la batería de iones Na [V]) de la batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$. Estos datos simétricos demuestran la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción iónica en esta batería de iones Na.

- 35 La figura 1C representa los cuatro primeros ciclos de carga-descarga (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica acumulada del cátodo [mAh/g]) de la batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es extremadamente bajo, lo cual es indicativo de la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción.

- 40 La figura 1D representa el rendimiento del ciclo de vida (capacidad específica del cátodo [mAh/g] frente al número de ciclos) de la batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,10}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$. La batería muestra una reversibilidad excelente, con una capacidad específica del cátodo que aumenta a lo largo de los 20 primeros ciclos. La capacidad específica del cátodo llega aproximadamente a 96 mAh/g después de 25 ciclos.

Referencia a las figuras 2A, 2B, 2C y 2D

- 45 Los datos representados en las figuras 2A, 2B, 2C y 2D proceden de los datos de ciclado a corriente constante para un material activo de $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$ en una batería de iones Na, en la cual este material catódico estaba acoplado a un material anódico de carbono duro (Carbotron P/J). El electrolito utilizado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos a corriente constante se registraron a una densidad de corriente aproximada de $0,10 \text{ mA/cm}^2$ entre límites de voltaje a 1,50 y 4,00 V. Para cargar totalmente la batería de iones Na, la batería se mantuvo potencioestáticamente a 4,00 V al final del proceso de carga a corriente constante, hasta que la densidad de corriente bajó al 20% del valor de la corriente constante. La comprobación se realizó a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la batería los iones sodio se extraen del material catódico activo y se insertan en el ánodo de carbono duro. Durante el subsiguiente proceso de descarga los iones sodio se extraen del carbono duro y se reinsertan en el material catódico activo.

- 55 La figura 2A representa la curva de voltaje de descarga en el tercer ciclo (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica del cátodo [mAh/g]) de la batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$. La capacidad específica del cátodo en este ciclo corresponde a 88 mAh/g.

- 60 La figura 2B representa la curva de la capacidad diferencial en el tercer ciclo (capacidad diferencial [mAh/g/V] frente al voltaje de la batería de iones Na [V]) de una batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$. Estos datos simétricos demuestran la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción iónica en esta batería de iones Na.

- 65 La figura 2C representa los cuatro primeros ciclos de carga-descarga (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica acumulada del cátodo [mAh/g]) de la batería de carbono duro// $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,50}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de

carga y descarga) es extremadamente bajo, lo cual es indicativo de la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción.

5 La figura 2D representa el rendimiento del ciclo de vida (capacidad específica del cátodo [mAh/g] frente al número de ciclos) de la batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,40}Mn_{0,50}Mg_{0,025}Ti_{0,025}O₂. La batería demuestra una buena reversibilidad, con una capacidad específica del cátodo que llega aproximadamente a 96 mAh/g después de 8 ciclos.

Referencia a las figuras 3A, 3B, 3C y 3D

10 Los datos representados en las figuras 3A, 3B, 3C y 3D proceden de los datos de ciclado a corriente constante para un material activo de Na_{1,10}Ni_{0,30}Mn_{0,50}Mg_{0,05}Ti_{0,05}O₂ en una batería de iones Na, en la cual este material catódico estaba acoplado a un material anódico de carbono duro (Carbotron P/J). El electrolito utilizado es una solución 0,5 M de NaClO₄ en carbonato de propileno. Los datos a corriente constante se registraron a una densidad de corriente aproximada de 0,10 mA/cm² entre límites de voltaje a 1,50 y 4,00 V. Para cargar totalmente la batería de iones Na, la batería se mantuvo potencioestáticamente a 4,00 V al final del proceso de carga a corriente constante, hasta que la densidad de corriente bajó al 20% del valor de la corriente constante. La comprobación se realizó a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la batería los iones sodio se extraen del material catódico activo y se insertan en el ánodo de carbono duro. Durante el subsiguiente proceso de descarga los iones sodio se extraen del carbono duro y se reinsertan en el material catódico activo.

20 La figura 3A representa la curva de voltaje de descarga en el tercer ciclo (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica del cátodo [mAh/g]) de la batería de carbono duro//Na_{1,10}Ni_{0,30}Mn_{0,50}Mg_{0,05}Ti_{0,05}O₂. La capacidad específica del cátodo en este ciclo corresponde a 75 mAh/g.

25 La figura 3B representa la curva de la capacidad diferencial en el tercer ciclo (capacidad diferencial [mAh/g/V] frente al voltaje de la batería de iones Na [V]) de la batería de carbono duro//Na_{1,10}Ni_{0,30}Mn_{0,50}Mg_{0,05}Ti_{0,05}O₂. Estos datos simétricos demuestran la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción iónica en esta batería de iones Na.

30 La figura 3C representa los cuatro primeros ciclos de carga-descarga (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica acumulada del cátodo [mAh/g]) de la batería de carbono duro//Na_{1,10}Ni_{0,30}Mn_{0,50}Mg_{0,05}Ti_{0,05}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es extremadamente bajo, lo cual es indicativo de la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción.

35 La figura 3D representa el rendimiento del ciclo de vida (capacidad específica del cátodo [mAh/g] frente al número de ciclos) de la batería de carbono duro//Na_{1,10}Ni_{0,30}Mn_{0,50}Mg_{0,05}Ti_{0,05}O₂. La batería tiene una buena reversibilidad.

Referencia a las figuras 4A, 4B, 4C y 4D

40 Los datos representados en las figuras 4A, 4B, 4C y 4D proceden de los datos de ciclado a corriente constante para un material activo de Na_{1,05}Ni_{0,40}Mn_{0,50}Mg_{0,025}Ti_{0,025}O₂ en una batería de iones Na, en la cual este material catódico estaba acoplado a un material anódico de carbono duro (Carbotron P/J). El electrolito utilizado es una solución 0,5 M de NaClO₄ en carbonato de propileno. Los datos a corriente constante se registraron a una densidad de corriente aproximada de 0,10 mA/cm² entre límites de voltaje a 1,50 y 4,00 V. Para cargar totalmente la batería de iones Na, la batería se mantuvo potencioestáticamente a 4,00 V al final del proceso de carga a corriente constante, hasta que la densidad de corriente bajó al 20% del valor de la corriente constante. La comprobación se realizó a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la batería los iones sodio se extraen del material catódico activo y se insertan en el ánodo de carbono duro. Durante el subsiguiente proceso de descarga los iones sodio se extraen del carbono duro y se reinsertan en el material catódico activo.

50 La figura 4A representa la curva de voltaje de descarga en el tercer ciclo (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica del cátodo [mAh/g]) de la batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,40}Mn_{0,50}Mg_{0,025}Ti_{0,025}O₂. La capacidad específica del cátodo en este ciclo corresponde a 84 mAh/g.

55 La figura 4B representa la curva de la capacidad diferencial en el tercer ciclo (capacidad diferencial [mAh/g/V] frente al voltaje de la batería de iones Na [V]) de la batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,40}Mn_{0,50}Mg_{0,025}Ti_{0,025}O₂. Estos datos simétricos demuestran la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción iónica en esta batería de iones Na.

60 La figura 4C representa los cuatro primeros ciclos de carga-descarga (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica acumulada del cátodo [mAh/g]) de la batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,40}Mn_{0,50}Mg_{0,025}Ti_{0,025}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es extremadamente bajo, lo cual es indicativo de la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción.

65

La figura 4D representa el rendimiento del ciclo de vida (capacidad específica del cátodo [mAh/g] frente al número de ciclos) de la batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,40}Mn_{0,50}Mg_{0,025}Ti_{0,025}O₂. La batería tiene buena reversibilidad.

Referencia a las figuras 5A, 5B, 5C y 5D

5 Los datos representados en las figuras 5A, 5B, 5C y 5D proceden de los datos de ciclado a corriente constante para un material activo de Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,525}O₂ en una batería de iones Na, en la cual este material catódico estaba acoplado a un material anódico de carbono duro (Carbotron P/J). El electrolito utilizado es una solución 0,5 M de NaClO₄ en carbonato de propileno. Los datos a corriente constante se registraron a una densidad de corriente
10 aproximada de 0,10 mA/cm² entre límites de voltaje a 1,50 y 4,00 V. Para cargar totalmente la batería de iones Na, la batería se mantuvo potencioestáticamente a 4,00 V al final del proceso de carga a corriente constante, hasta que la densidad de corriente bajó al 20% del valor de la corriente constante. La comprobación se realizó a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la batería los iones sodio se extraen del material catódico activo y se insertan en el ánodo de carbono duro. Durante el subsiguiente proceso de descarga los iones sodio se extraen del
15 carbono duro y se reinsertan en el material catódico activo.

La figura 5A representa la curva de voltaje de descarga en el primer ciclo (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica del cátodo [mAh/g]) de la batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,525}O₂. La capacidad específica del cátodo en este ciclo corresponde a 77 mAh/g.
20

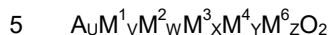
La figura 5B representa la curva de la capacidad diferencial en el segundo ciclo (capacidad diferencial [mAh/g/V] frente al voltaje de la batería de iones Na [V]) de una batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,525}O₂. Estos datos simétricos demuestran la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción iónica en esta batería de iones Na.
25

La figura 5C representa los tres primeros ciclos de carga-descarga (voltaje de la batería de iones Na [V] frente a la capacidad específica acumulada del cátodo [mAh/g]) de la batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,525}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es extremadamente bajo, lo cual es indicativo de la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción.
30

La figura 5D representa el rendimiento del ciclo de vida (capacidad específica del cátodo [mAh/g] frente al número de ciclos) de la batería de carbono duro//Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,525}O₂. La batería tiene una buena reversibilidad.
35

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula:



en la cual

10 A es uno o varios metales alcalinos, incluyendo sodio y/o potasio, ya sea solos o mezclados con litio como componente minoritario;

M^1 es níquel en estado de oxidación +2

M^2 comprende uno o más metales en estado de oxidación +4, elegidos entre manganeso, titanio y zirconio;

M^3 comprende uno o más metales en estado de oxidación +2, elegidos entre magnesio, calcio, cobre, cinc y cobalto;

15 M^4 comprende uno o más metales en estado de oxidación +4, elegidos entre titanio, manganeso y zirconio;

M^5 comprende uno o más metales en estado de oxidación +3, elegidos entre aluminio, hierro, cobalto, molibdeno, cromo, vanadio, escandio e ytrio;

donde además

U está comprendido en el intervalo $1 < U < 2$;

V está comprendido en el intervalo $0,25 < V < 1$;

20 W está comprendido en el intervalo $0 < W < 0,75$;

X está comprendido en el intervalo $0 \leq X < 0,5$;

Y está comprendido en el intervalo $0 \leq Y < 0,5$;

Z está comprendido en el intervalo $0 \leq Z < 0,5$;

y además $U + V + W + X + Y + Z \leq 3$.

25 2. Un compuesto según la reivindicación 1, en el cual U está comprendido en el intervalo $1 < U < 1,5$; V está comprendido en el intervalo $0,25 < V < 1$; preferiblemente $0,3 < V < 1$; W está comprendido en el intervalo $0 < W < 0,75$; X está comprendido en el intervalo $0 \leq X \leq 0,25$; Y está comprendido en el intervalo $0 \leq Y \leq 0,25$; Z está comprendido en el intervalo $0 \leq Z \leq 0,25$.

30 3. Un compuesto según la reivindicación 1 con la fórmula: $Na_{1,1}Ni_{0,35}Mn_{0,55}O_2$; $Na_{1,05}Ni_{0,425}Mn_{0,525}O_2$; $Na_{1,1}Ni_{0,3}Mn_{0,5}Al_{0,1}O_2$; $Na_{1,05}Ni_{0,4}Mn_{0,5}Al_{0,05}O_2$; $Na_{1,1}Ni_{0,3}Mn_{0,5}Mg_{0,05}Ti_{0,05}O_2$; $Na_{1,05}Ni_{0,4}Mn_{0,5}Mg_{0,025}Ti_{0,025}O_2$; $Na_{1,05}Ni_{0,4}Mn_{0,5}Mg_{0,025}Ti_{0,025}O_2$; $Na_{1,5}Ni_{0,75}Mn_{0,25}O_2$; $Na_{1,5}Ni_{0,75}Ti_{0,25}O_2$; $Na_{1,1}Ni_{0,3}Ti_{0,05}Mg_{0,05}Mn_{0,5}O_2$ y $Na_{1,05}Ni_{0,4}Ti_{0,025}Mg_{0,025}Mn_{0,5}O_2$.

35 4. Un electrodo que lleva un compuesto activo según la reivindicación 1.

5. Un electrodo según la reivindicación 4, empleado junto con un contraelectrodo y uno o más materiales electrolíticos.

40 6. Un electrodo según la reivindicación 5 en el cual el material electrolítico comprende un material electrolítico acuoso.

45 7. Un electrodo según la reivindicación 5 en el cual el material electrolítico comprende un material electrolítico no acuoso.

8. Un dispositivo de acumulación de energía que comprende un electrodo según la reivindicación 4.

50 9. Un dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 8, adecuado para usarlo como uno o más de los siguientes acumuladores: una batería iónica de iones de sodio y/o litio y/o potasio; una batería iónica de metal de sodio y/o litio y/o potasio; una batería iónica de iones de sodio y/o litio y/o potasio con electrolito no acuoso; una batería iónica de iones de sodio y/o litio y/o potasio con electrolito acuoso.

55 10. Una batería recargable que lleva un electrodo según la reivindicación 4.

11. Un dispositivo electroquímico que lleva un electrodo según la reivindicación 4.

12. Un dispositivo electrocrómico que lleva un electrodo según la reivindicación 4.

60 13. Un método para preparar los compuestos según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:

a) mezclar los materiales de partida;

b) calentar los materiales de partida mezclados en un horno a una temperatura comprendida entre 400°C y 1500°C durante 2 hasta 20 horas; y

c) dejar enfriar el producto de la reacción.

65

FIGURA 1(A)

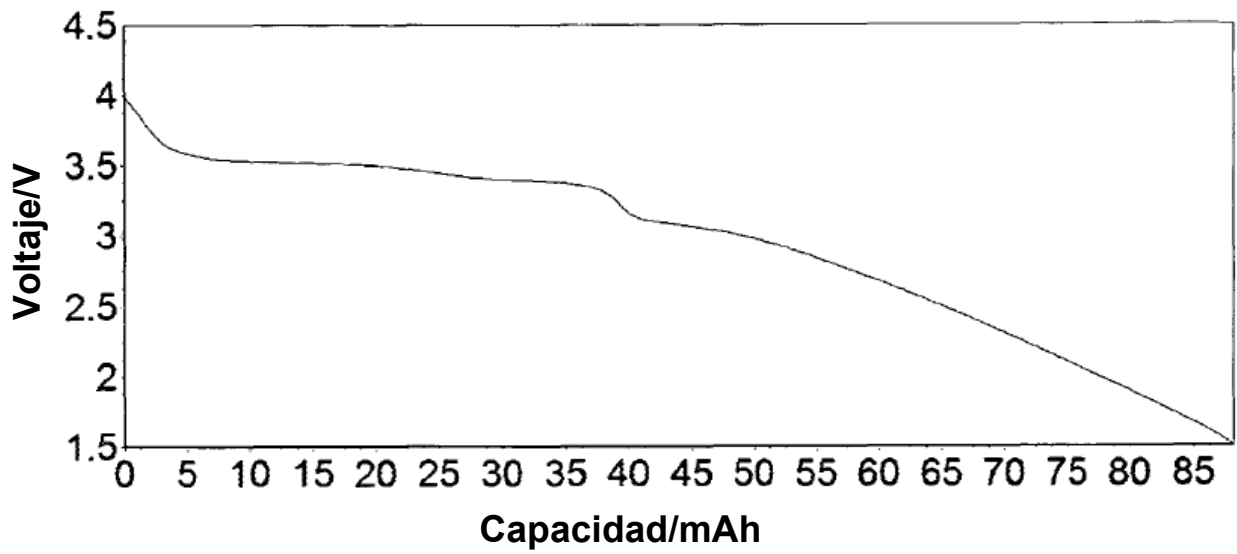


FIGURA 1(B)

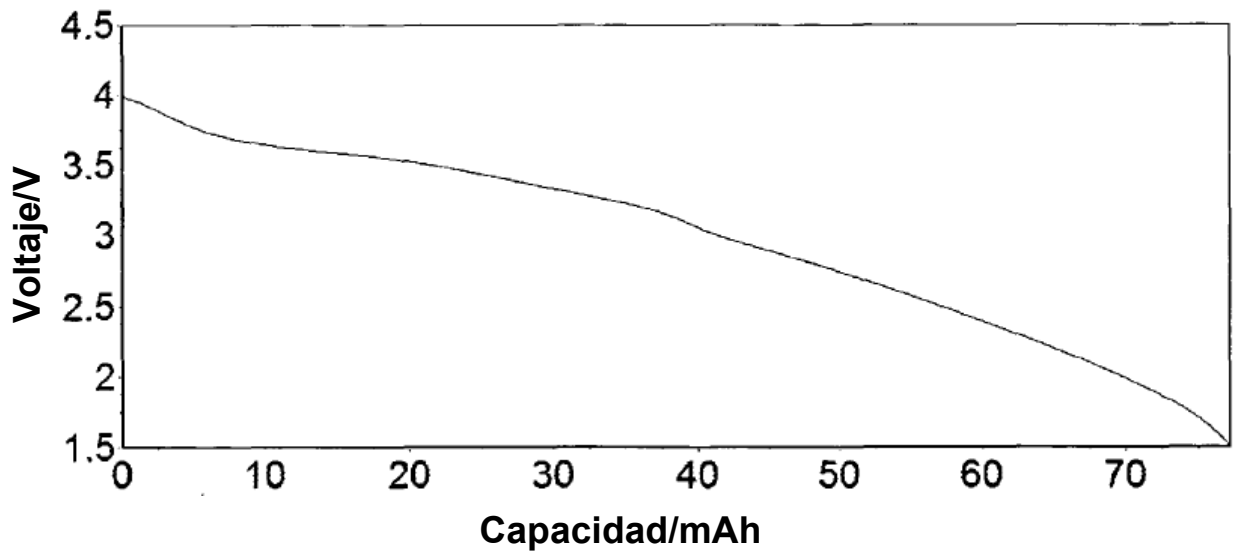


FIGURA 1(C)

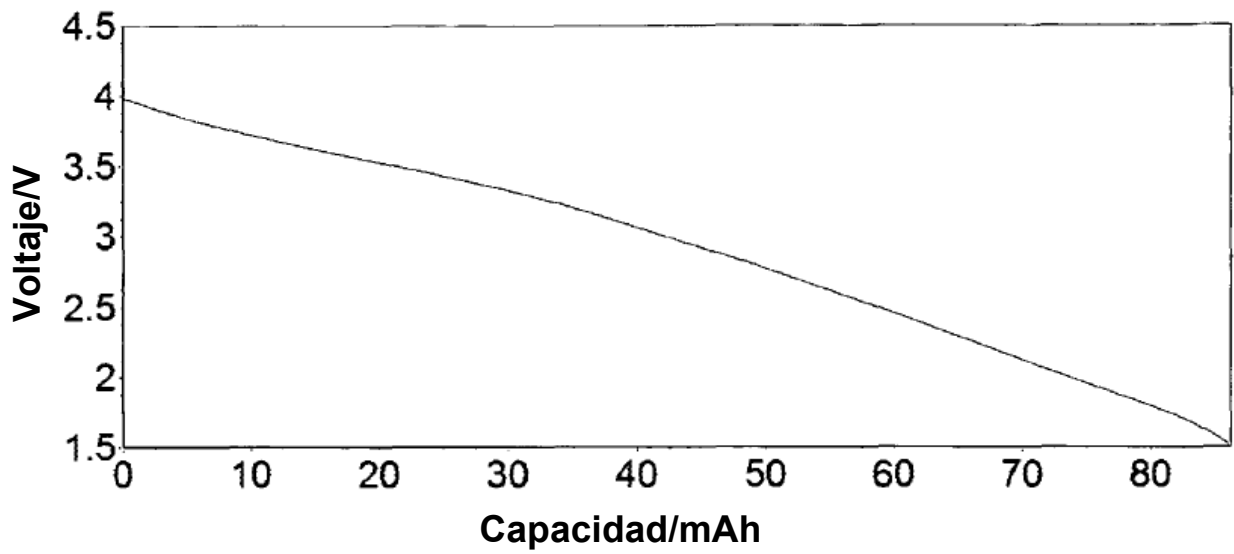


FIGURA 1(D)

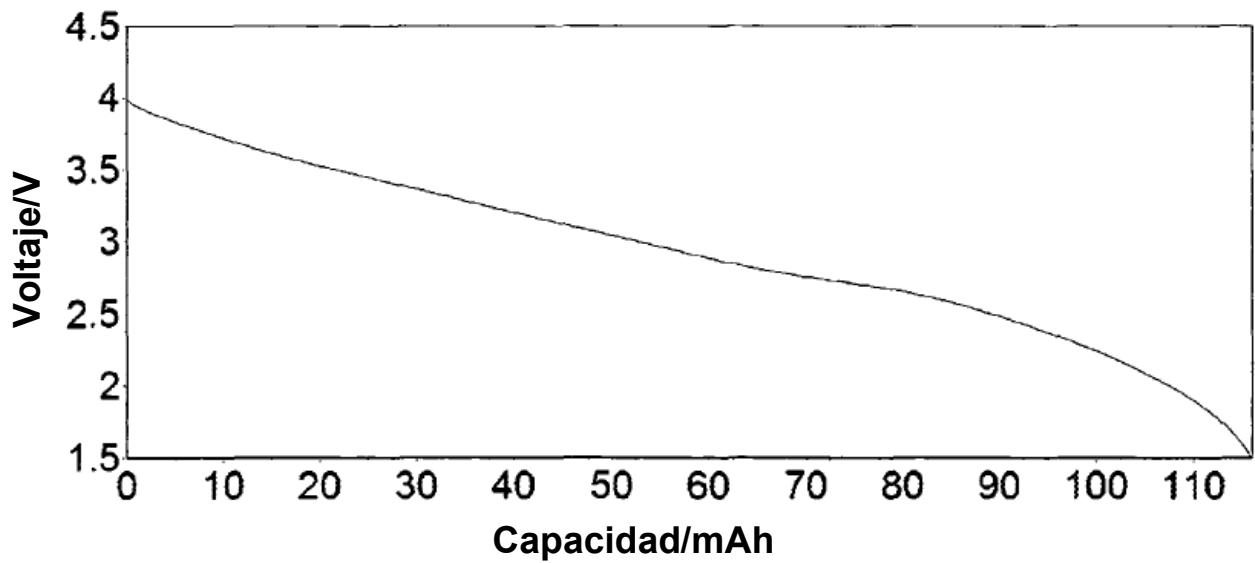


FIGURA 1(E)

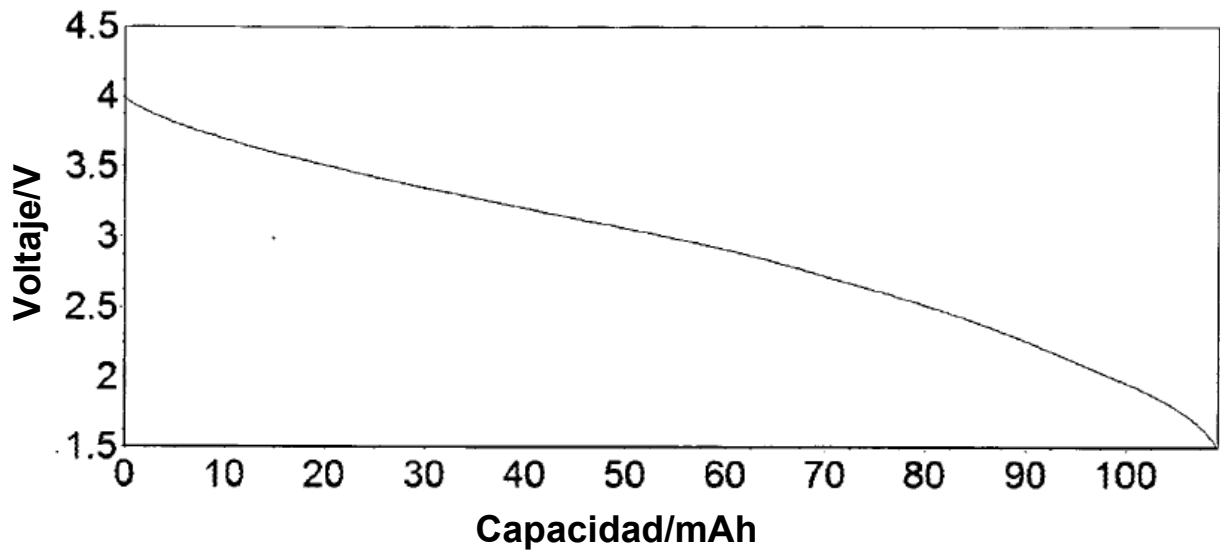


FIGURA 2(A)

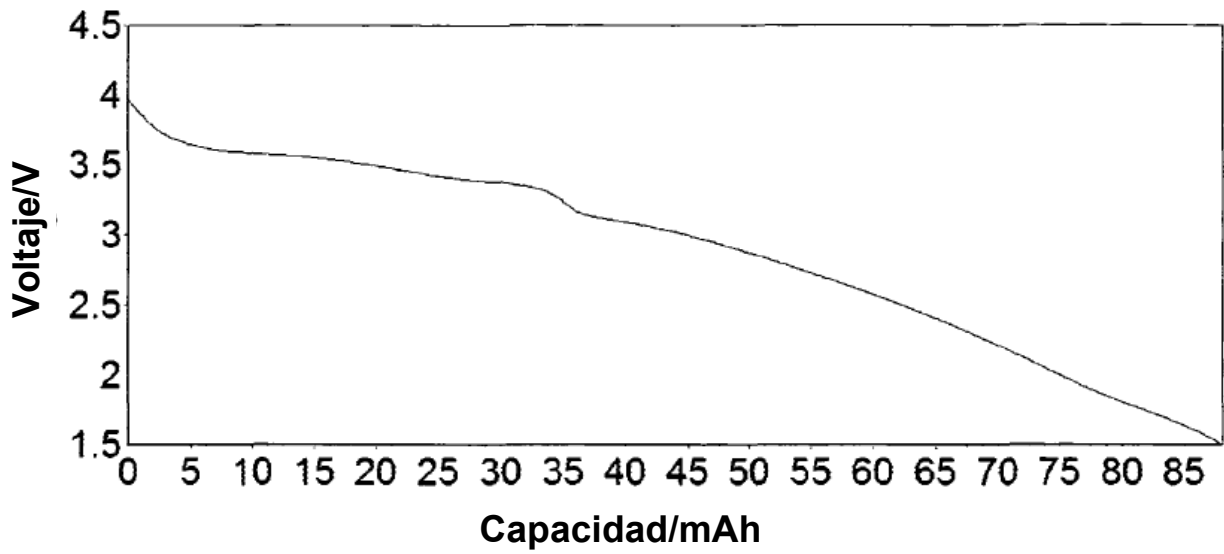


FIGURA 2(B)

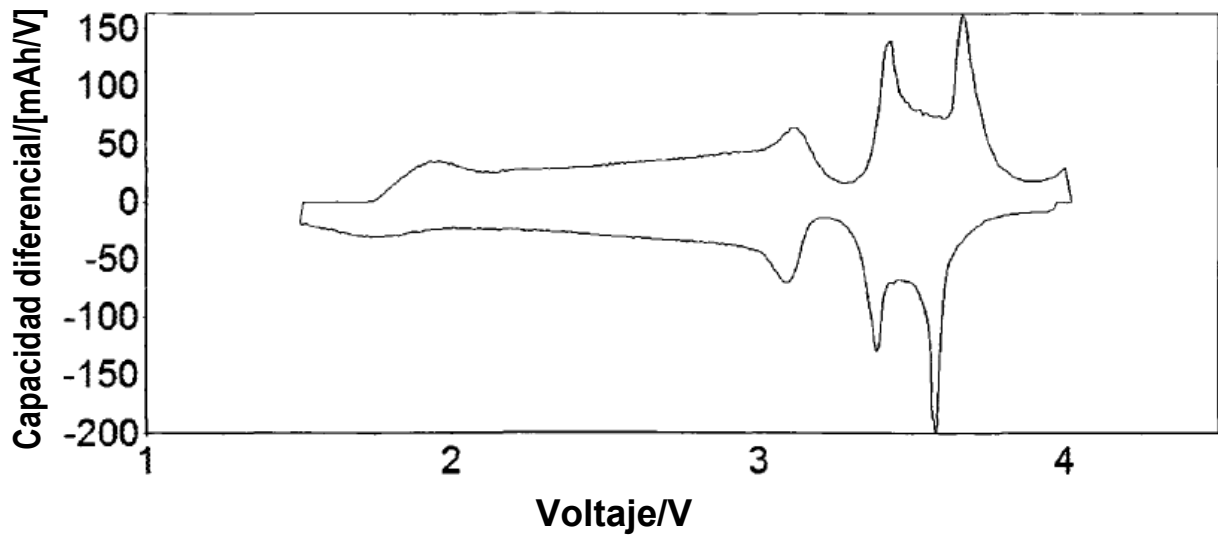


FIGURA 2(C)

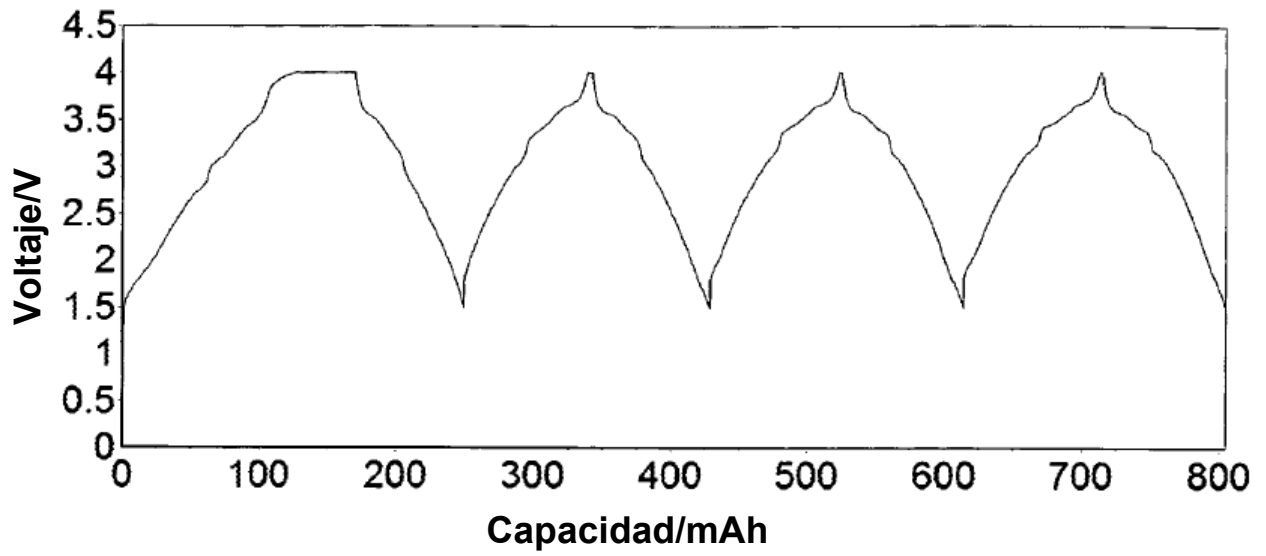


FIGURA 2(D)

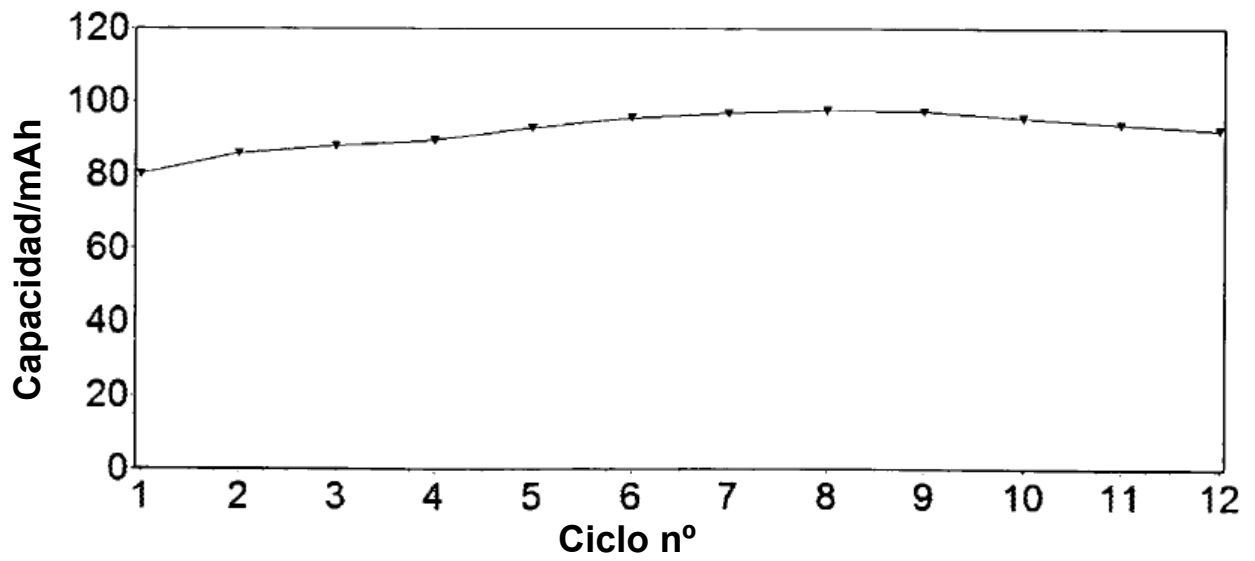


FIGURA 3(A)

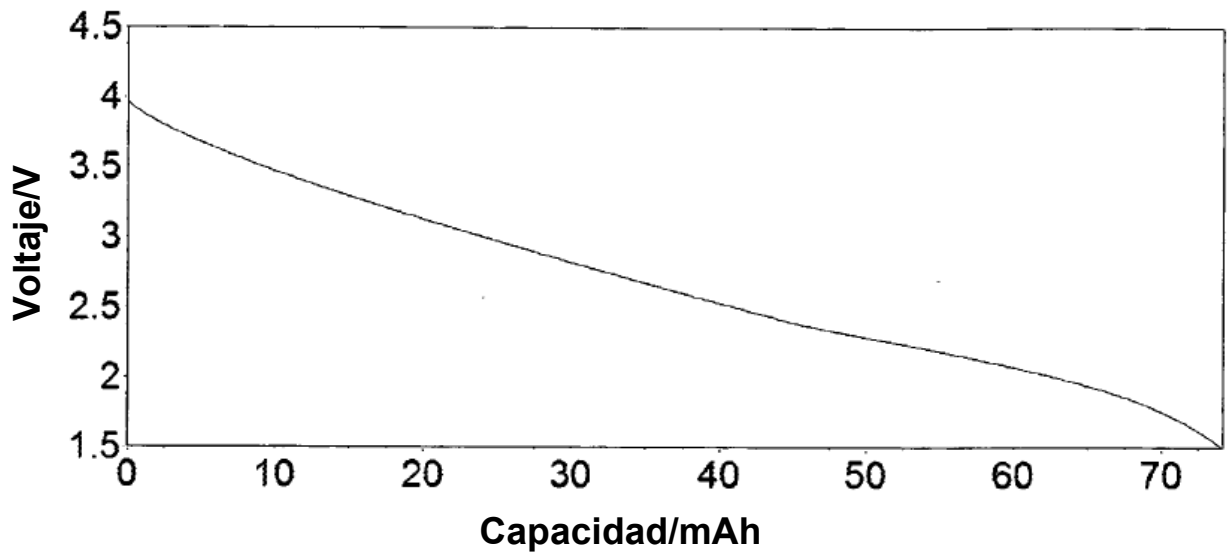


FIGURA 3(B)

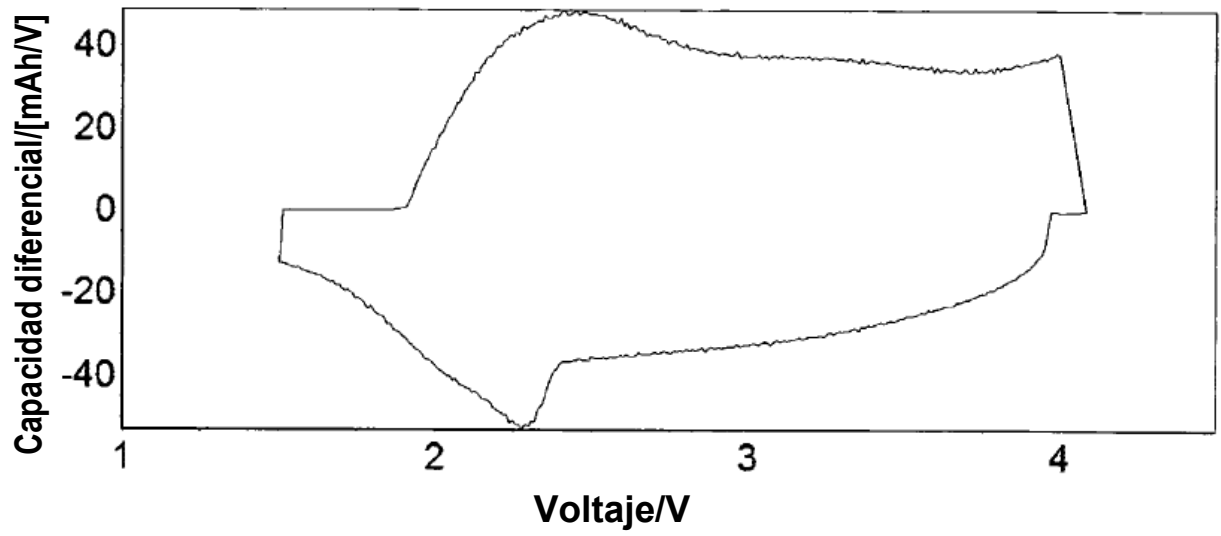


FIGURA 3(C)

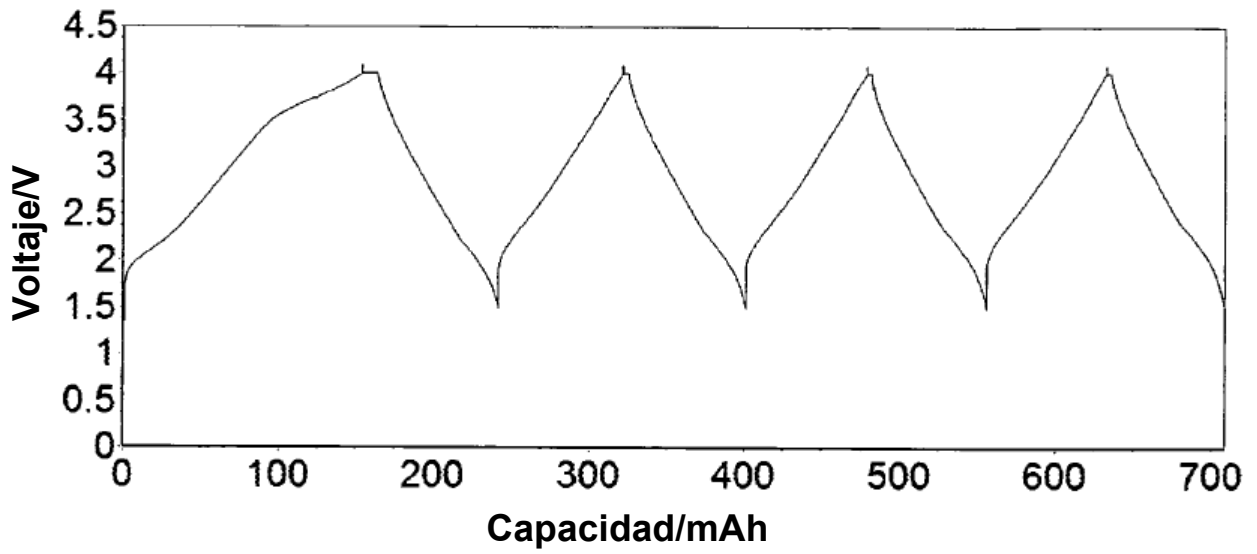


FIGURA 3(D)

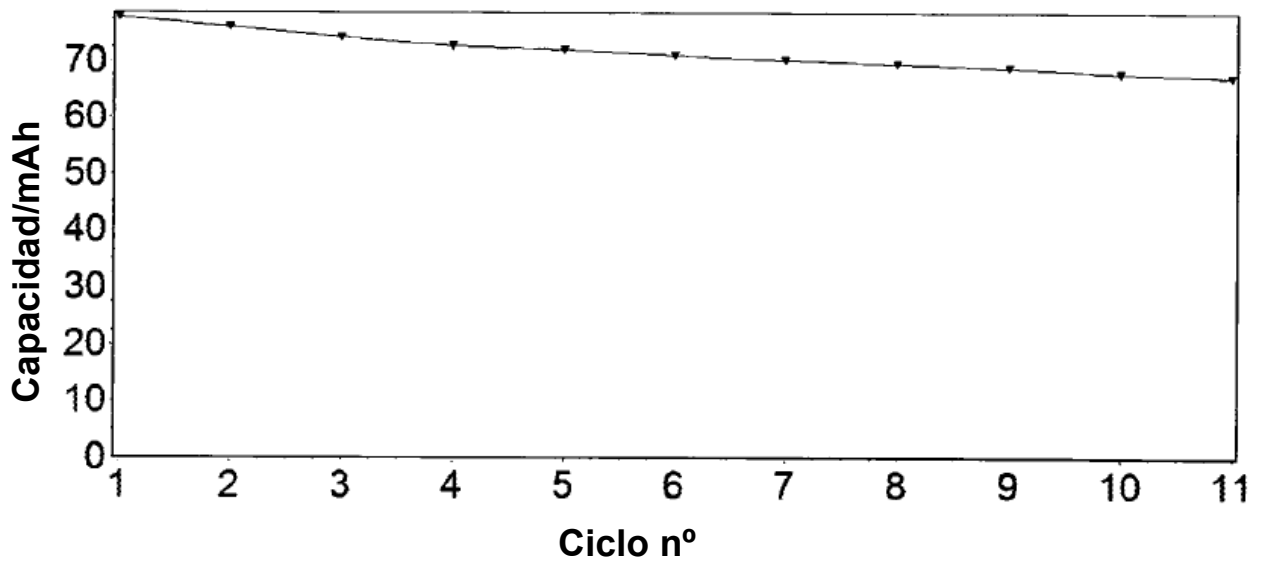


FIGURA 4(A)

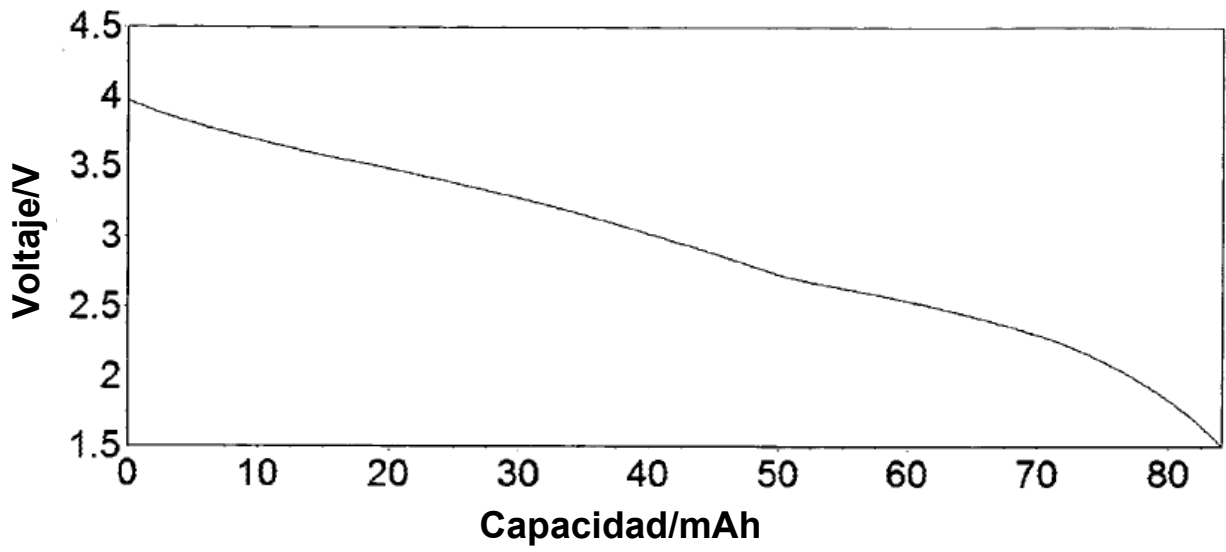


FIGURA 4(B)

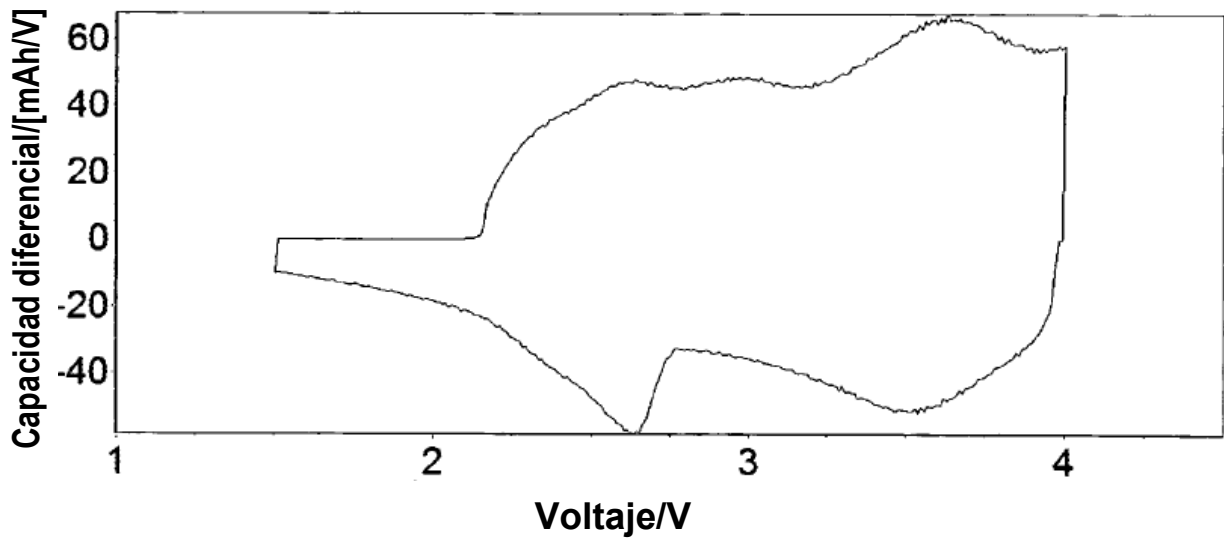


FIGURA 4(C)

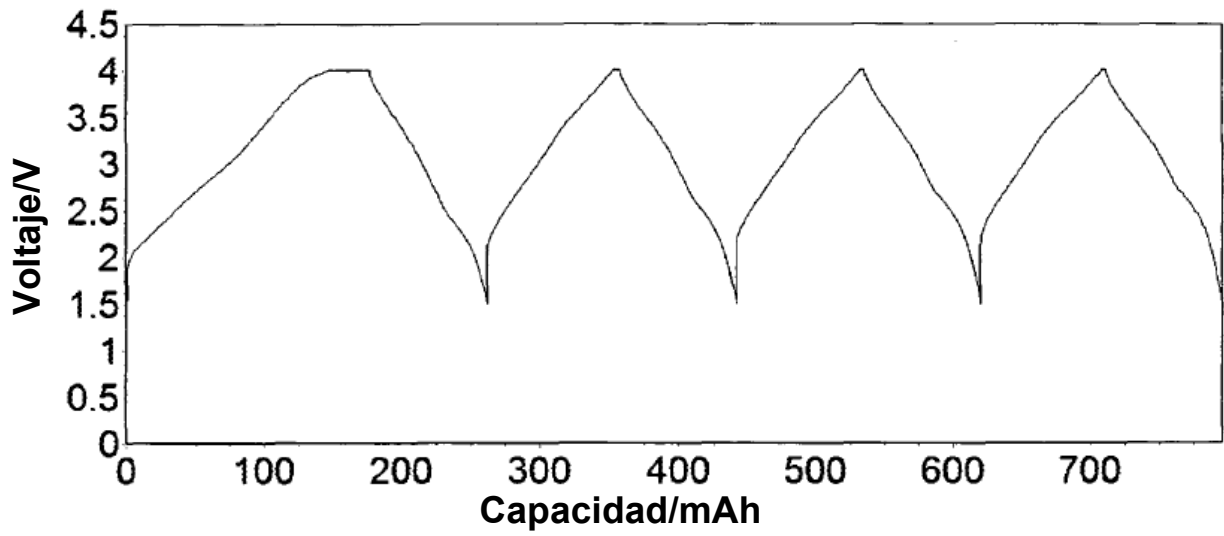


FIGURA 4(D)

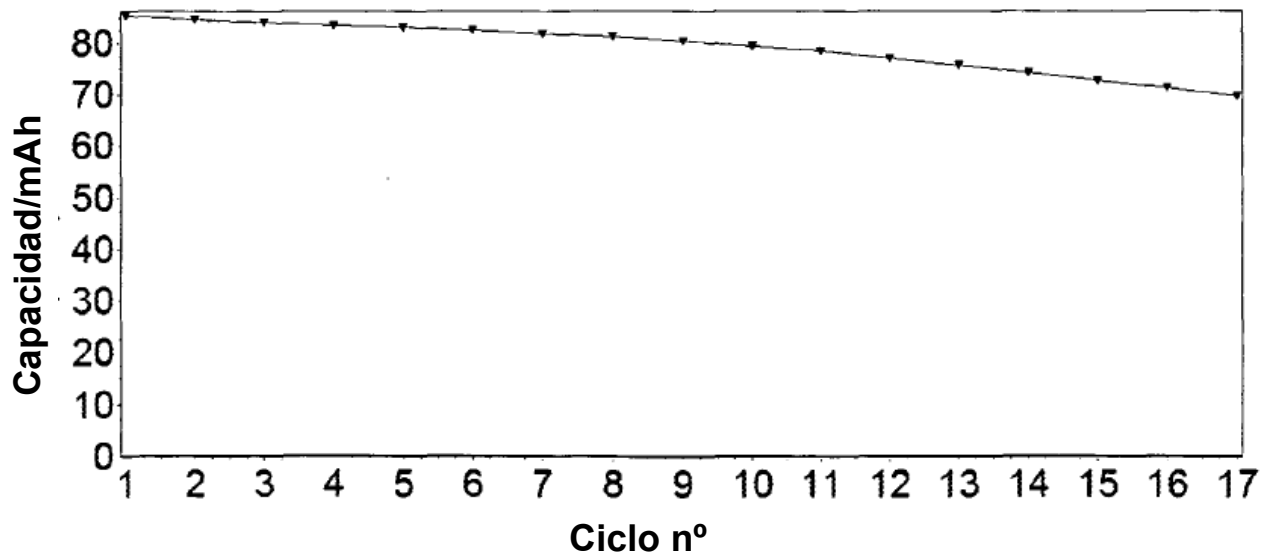


FIGURA 5(A)

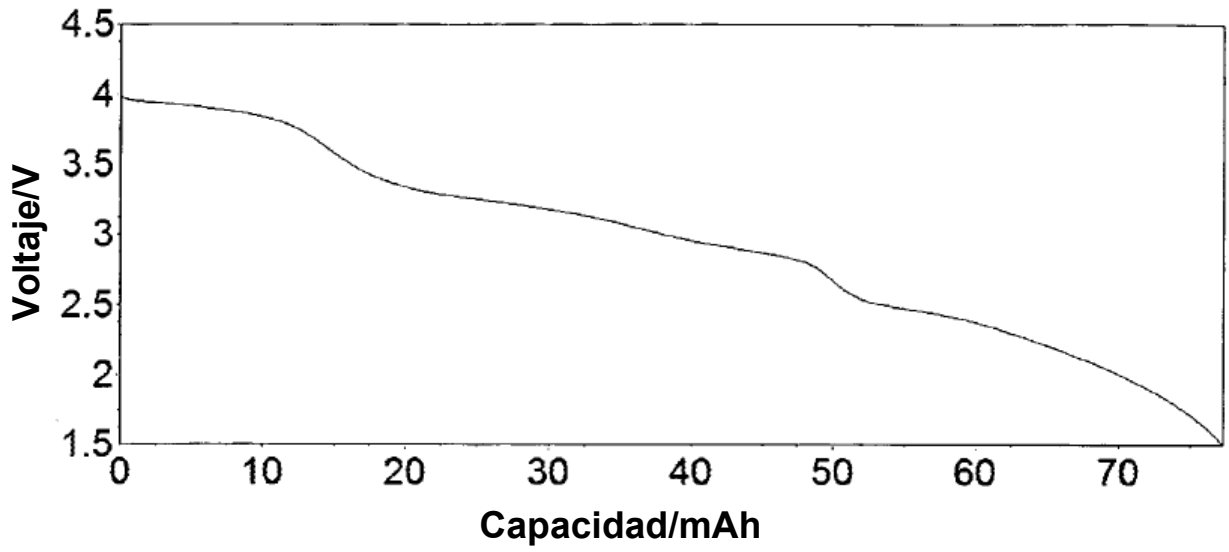


FIGURA 5(B)

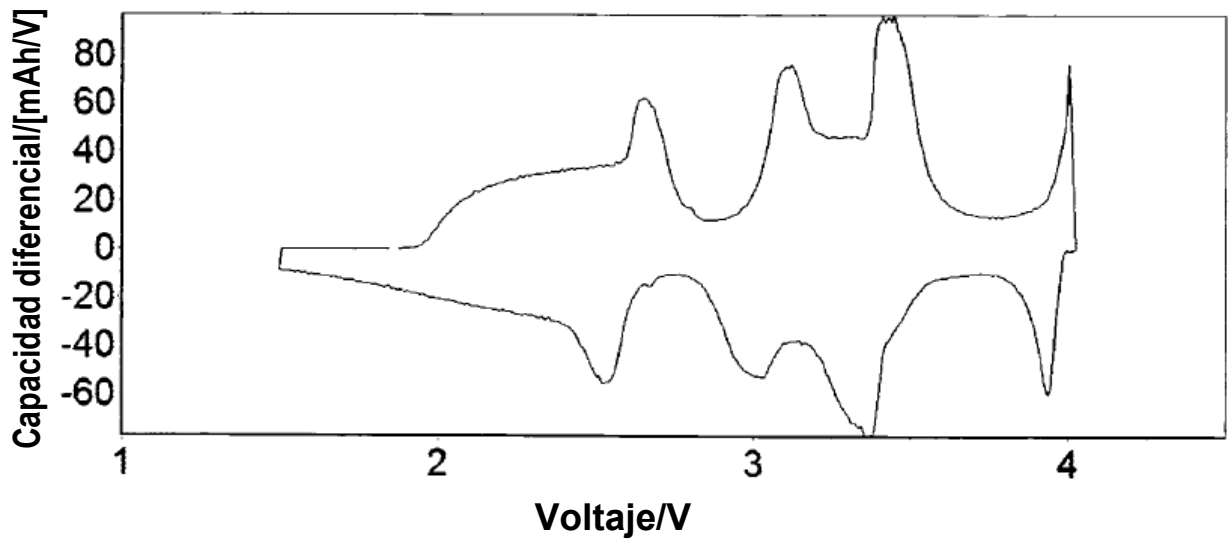


FIGURA 5(C)

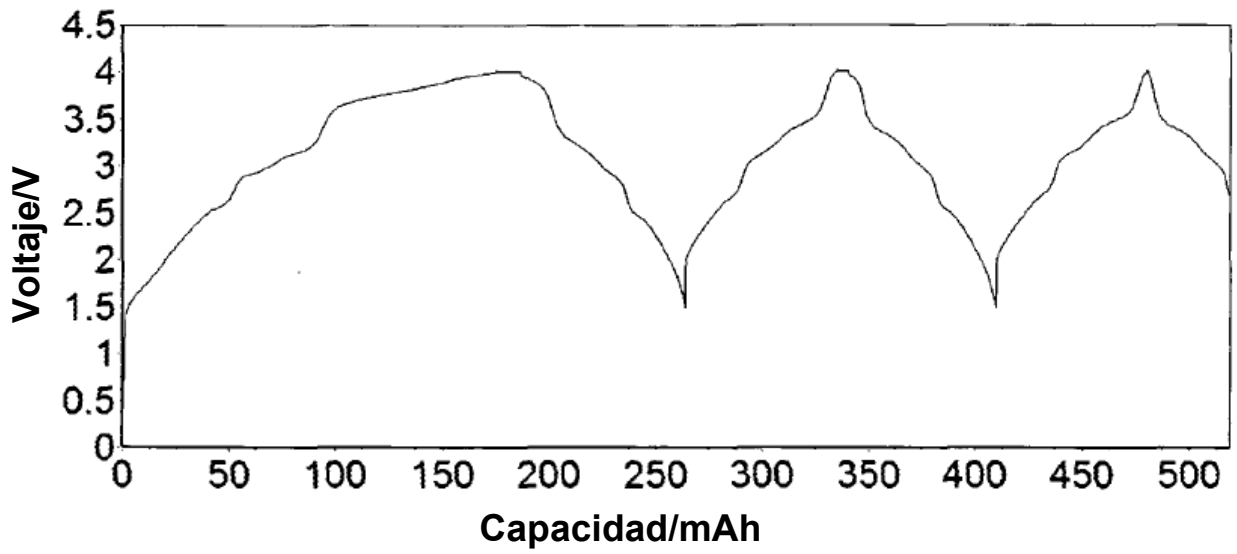


FIGURA 5(D)

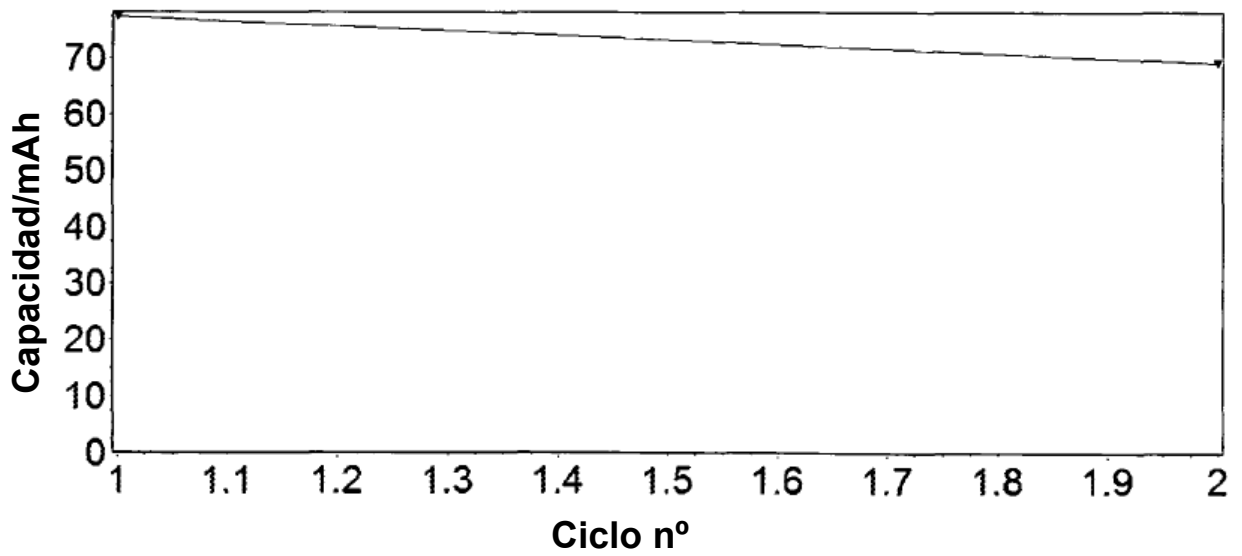
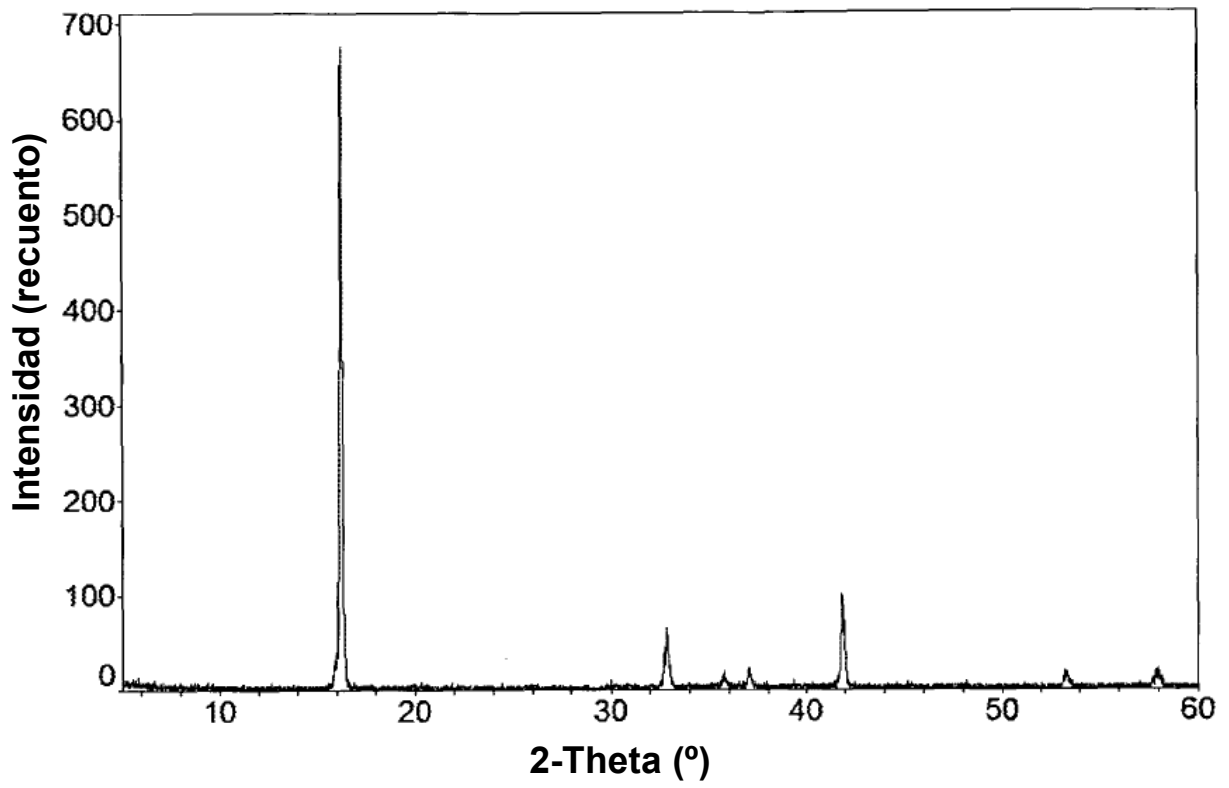
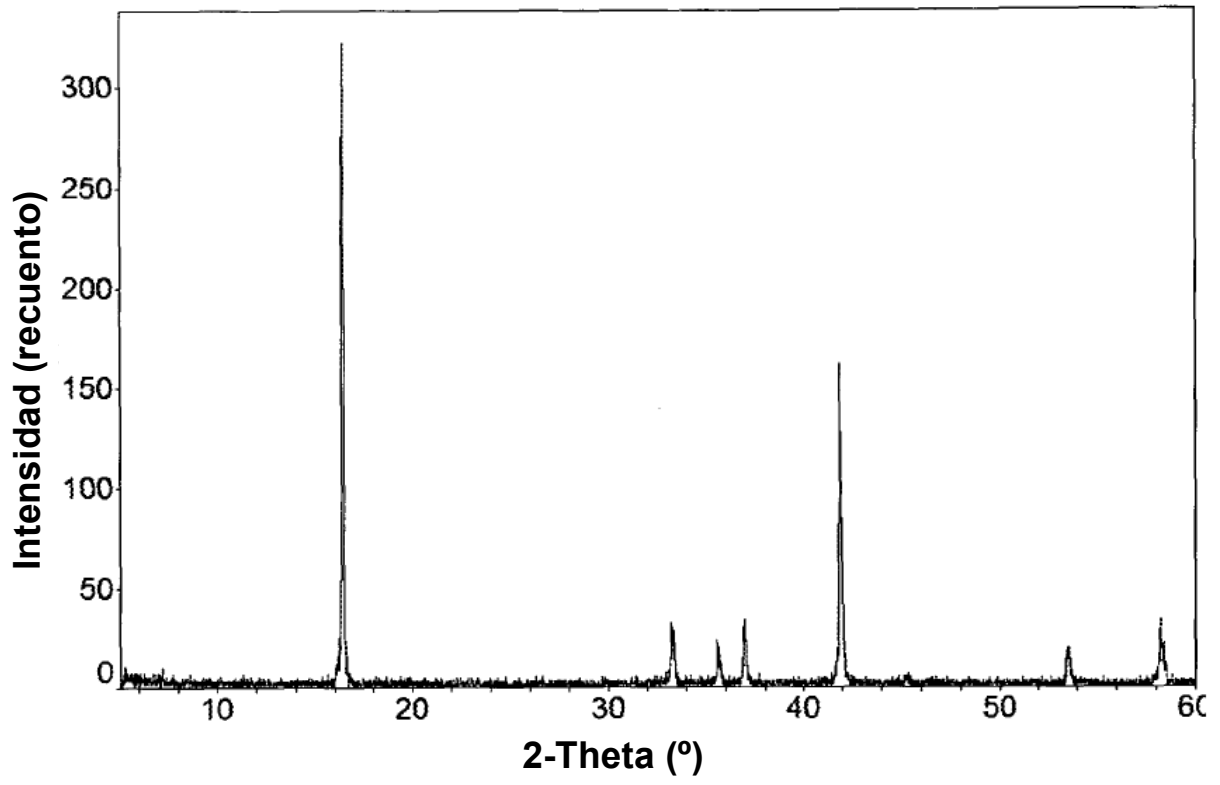


FIGURA 6(A)



DRX de $\text{Na}_{1,1}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$

FIGURA 6(B)



DRX de $\text{Na}_{1,05}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$