

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 287**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/36 (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 02736085 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 1433213**

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

30 Prioridad:

15.06.2001 US 298791 P
15.06.2001 US 298798 P
11.02.2002 US 73674

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ONNERUD, CHRISTINA LAMPE;
ONNERUD, PER;
SHI, JIE;
DALTON, SHARON;
KOIZUMI, TOMOYOSHI y
NAGAI, AISAKU

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 577 287 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 en gradiente para baterías de litio recargables

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a una composición y a un método para formar una composición, siendo la composición adecuada para su empleo en un cátodo de una batería de litio. La invención se refiere también a una batería de litio que emplea un material de cátodo de la invención.

10

Técnica anterior

Las baterías a base de litio se utilizan en varias aplicaciones, tales como VTRs, dispositivos de comunicación y dispositivos portátiles de cualquier tipo. Tradicionalmente, la industria de las baterías de litio ha empleado materiales de tipo de LiCoO_2 como el componente activo de cátodos de baterías de litio. Sin embargo, los cátodos de baterías de litio de LiCoO_2 por lo general son muy caros y presentan una capacidad relativamente baja, tal como una capacidad de alrededor de 140 mAh/g.

Una alternativa al uso de materiales de cátodo basados en LiCoO_2 son materiales basados en LiNiO_2 , que generalmente son menos costosos, pero presentan capacidades superiores, tales como capacidades en exceso de aproximadamente 170 mAh/g. Normalmente, los materiales basados en LiNiO_2 empleados en cátodos de baterías de litio tienen un contenido de níquel de alrededor del 80 % y un contenido de cobalto de aproximadamente el 20 % (por ciento en peso atómico). Sin embargo, los materiales basados en LiNiO_2 generalmente son menos seguros (es decir, presentan más gasificación) que los materiales de tipo LiCoO_2 . Además, los materiales basados en LiNiO_2 exhiben una primera eficiencia de ciclo, que a menudo es de entre aproximadamente el cinco y el diez por ciento inferior a la de los cátodos basados en LiCoO_2 . Generalmente, los materiales basados en LiCoO_2 tienen una eficiencia en un intervalo de entre aproximadamente el 93 % y aproximadamente el 96 %, mientras que los materiales basados en LiNiO_2 tienen eficiencias que van desde entre aproximadamente el 83 % a aproximadamente el 88 %.

20

El documento JP 2000-149950 A divulga una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene partículas of $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_x\text{M}_z\text{O}_2$, en el que M es un metal excluyendo Co y Ni.

El documento JP 11-067209 A se refiere a una partícula de base de un óxido compuesto representado por la fórmula $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_e\text{M}^1_d\text{Ni}_{1-(b+c+d)}\text{O}_2$ (M^1 es B, Al, Si, Fe, Cr, Cu, Zn, Ga, o W), y una capa de cubierta de $\text{Li}_e\text{Co}_{1-f}\text{M}^2_f\text{O}_2$ (M^2 es al menos uno de Mn, B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, y W).

35

Por lo tanto, existe una necesidad de materiales de cátodo adecuados para su uso en baterías a base de litio que minimicen o superen los problemas anteriormente referenciados.

40

El documento JP2000149950 divulga una composición que comprende un núcleo con la fórmula $\text{Li}_x\text{M}'_z\text{Ni}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_2$, en el que $0 \leq y \leq 0,25$, $0 \leq z \leq 0,15$, M' es cobalto y M'' es a metal que excluye cobalto y níquel.

45 **Divulgación de la invención**

La invención se refiere en general a una composición y a un método para formar una composición, siendo la composición adecuada para su empleo en un cátodo de una batería de litio. La invención se refiere también a una batería de litio que emplea un material de cátodo de la invención.

De acuerdo con la reivindicación 1, la invención es una composición que incluye un núcleo que tiene una fórmula empírica de $\text{Li}_x\text{Mg}_z\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{Q}_v\text{O}_2$. "x" es mayor de 0,1 e igual o menor de 1,3. "y" es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,4. "z" es mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2, "v" es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,4, y Q es al menos un elemento del grupo de manganeso, boro, aluminio y galio. Un recubrimiento sobre el núcleo tiene una mayor proporción de cobalto a níquel que el núcleo.

55

En una realización específica, el recubrimiento sobre el núcleo tiene una fórmula empírica de $\text{Li}_{x1}\text{A}_{x2}\text{Ni}_{1-y1-z1}\text{Co}_{y1}\text{Q}'_z\text{O}_a$. "x1" es mayor de aproximadamente 0,1 e igual o menor de aproximadamente 1,3. "x2", "y1" y "z1" cada uno es mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. "a" es mayor de aproximadamente 1,5 y menor de aproximadamente 2,1. "A" es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en bario, magnesio, calcio y estroncio. Q' es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en boro, aluminio, galio, manganeso, titanio, vanadio y circonio.

60

Un método para formar una composición incluye el secado de una solución de agua de LiNO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en la que se sumerge un material de núcleo, siendo dicho material de núcleo como se ha definido anteriormente en este documento. La evaporación del agua de la solución provoca la formación de un recubrimiento precursor sobre el

65

material de núcleo. A continuación, el recubrimiento precursor se calcina para formar así la composición.

Las composiciones de la invención reivindicada generalmente exhibirán mejor capacidad, ciclabilidad y seguridad sobre homólogos de LiCoO_2 y LiNiO_2 . Además, estas composiciones normalmente son menos costosas de fabricar que los materiales basados en LiCoO_2 . Además, la capacidad, la ciclabilidad y la seguridad de los materiales empleados como cátodos pueden ser manipulados mediante el empleo de diferentes combinaciones de agentes de dopado en el recubrimiento para sustituir el litio y el níquel en ciertas realizaciones de la invención. El material de gradiente, por otra parte, tiene normalmente una red de empalme, que permite que un material completamente funcional similar a los óxidos regulares en las propiedades del ciclo, que permite que el material permanezca intacto durante toda la vida de la batería.

Breve descripción de los dibujos

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

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

Las figuras 3A a 3C son representaciones de planos de oxígeno, y metal y oxígeno combinados en una estructura de cristal que tienen la fórmula empírica LiMO_2 proyectada a lo largo del plano (012).

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

La figura 7 es un gráfico de la longitud del eje c respecto al contenido de litio (x) en LiCoO_x como se determina teóricamente, y como se identifica mediante experimento.

La figura 8 es un gráfico de la longitud del eje c respecto al contenido de litio (x) en LiNiO_2 como se predice teóricamente.

La figura 9 es un gráfico de la tensión (V) respecto capacidad específica (mAh/g), identificada como curvas de polarización de tres materiales:

LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ y

$\text{Li}_{1.05}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$.

La figura 10 es un patrón de difracción de polvo de rayos x de un material de gradiente de la invención descrito en el Ejemplo 1.

La figura 11 es un patrón de difracción de polvo de rayos x del material de gradiente que tiene un pico de asimetría en el Ejemplo 1.

La figura 12 es un patrón de difracción de polvo de rayos x de un material de gradiente de la invención descrito en el Ejemplo 2.

La figura 13 es un patrón de difracción de polvo de rayos x de un pico asimétrico del material de gradiente del Ejemplo 2.

La figura 14 es un patrón de difracción de polvo de rayos x de un material de gradiente de la invención descrito en el Ejemplo 3.

La figura 15 es un patrón de difracción de polvo de rayos x de un pico asimétrico del material de gradiente descrito en el Ejemplo 3.

La figura 16 es un patrón de difracción de polvo de rayos x de un material de cátodo descrito en el Ejemplo comparativo 1.

La figura 17 es un patrón de difracción de polvo de rayos x de un material de cátodo descrito en el Ejemplo comparativo 2.

La figura 18 es un patrón de difracción de polvo de rayos x de polvo que incluye un material de cátodo mixto del Ejemplo Comparativo 3, en el que se identifican los picos de LiCoO_2 y los picos de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

La figura 19 es un patrón de difracción de polvo de rayos x de un material descrito en el Ejemplo comparativo 4.

La figura 20 son patrones de difracción en polvo de rayos x de una reflexión de Bragg (104) del Ejemplo 17.

La figura 21 es un gráfico de la eficiencia del primer ciclo respecto al desorden de iones de Ni.

La figura 22 es un gráfico de la eficiencia del primer ciclo respecto a la estequiometría de oxígeno.

La figura 23 muestra la retención de la capacidad para muestras no recubiertas de los Ejemplos 6, 15 y 16.

La figura 24 muestra la retención de la capacidad para muestras recubiertas en los Ejemplos 9, 19 y 20.

Descripción de realizaciones preferidas

Las características anteriores y otros detalles de la invención se describirán ahora más particularmente con referencia a los dibujos que se acompañan y se han señalado en las reivindicaciones. Se entenderá que las realizaciones particulares de la invención se muestran a modo de ilustración y no como limitaciones de la invención. Las principales características de esta invención se pueden emplear en diversas realizaciones sin apartarse del alcance de la invención, tal como se define en las reivindicaciones.

La presente invención generalmente se refiere a una composición, que tiene un núcleo y un recubrimiento. El núcleo tiene una fórmula empírica de $\text{Li}_x\text{Mg}_z\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{Q}_v\text{O}_2$. El recubrimiento sobre el núcleo tiene una mayor proporción de cobalto a níquel que el núcleo.

En una realización, el recubrimiento tiene la fórmula empírica de: $\text{Li}_{x1}\text{A}_{x2}\text{Ni}_{1-y1-z1}\text{Co}_{y1}\text{Q}'_{z1}\text{O}_a$. La estructura de cristal del núcleo y, opcionalmente, del recubrimiento, es de un "tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ " y se puede caracterizar por tener una red hexagonal dentro del grupo R-3m. La composición de la invención es adecuada para su empleo como material activo en cátodos de baterías de tipo de iones de litio o polímero de litio recargables, entre otros usos. La invención también se refiere en general a baterías de litio y a cátodos de baterías de litio que emplean la composición de la invención, y a métodos de formación de la composición.

En otra realización, "y" es en un intervalo de entre aproximadamente 0,1 y 0,4. En una realización particularmente preferida, "y" es de aproximadamente 0,1. En otra realización particularmente preferida, "y" es de aproximadamente 0,2.

En otra realización, la suma de "x" y "z" es igual a aproximadamente 1.

Generalmente, la proporción de cobalto a níquel de la composición de la invención aumenta como un gradiente desde el núcleo a una superficie exterior del recubrimiento.

En todavía otra realización, el material del núcleo tiene una fórmula empírica de $\text{Li}_x\text{Mg}_z\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{Q}_v\text{O}_2$. "x" es mayor de aproximadamente 0,1 e igual o menor de aproximadamente 1,3. "y" es mayor de 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,4. "v" es igual a o menor de aproximadamente 0,4. "Q" es al menos un elemento del grupo que consiste en manganeso, boro, aluminio y galio.

En otra realización más de la invención, el recubrimiento tiene una fórmula empírica de $\text{Li}_{x1}\text{A}_{x2}\text{Ni}_{1-y1-z1}\text{Co}_{y1}\text{Q}'_{z1}\text{O}_a$. "x1" es mayor de aproximadamente 0,1 e igual o menor de aproximadamente 1,3. "x2", "y1" y "z1" cada uno es mayor de aproximadamente 0,0 e igual o menor de aproximadamente 0,2. "a" es mayor de aproximadamente 1,5 y menor de aproximadamente 2,1. "A" es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en bario, magnesio, calcio y estroncio. Q' es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en boro, aluminio, galio, manganeso, titanio, vanadio y circonio. En una realización preferida, "A" es el magnesio y Q' es aluminio. En otra realización preferida, "A" es el magnesio y Q' es manganeso.

En otra realización, la invención es un método para formar una composición. El método incluye la evaporación de agua a partir de una solución de LiNO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la que se sumerge un material de núcleo. El material de núcleo tiene la fórmula empírica de la composición de la invención. La evaporación del agua de la solución provoca la formación de un recubrimiento precursor sobre el material de núcleo. El recubrimiento precursor a continuación se calcina para formar así la composición de la invención. En una realización, la cantidad de recubrimiento formado sobre el núcleo es mayor del 0,0 por ciento en moles y menos de aproximadamente 15,0 por ciento en moles del núcleo y del recubrimiento resultantes. En otra realización, la cantidad de recubrimiento formado sobre el núcleo es mayor del 5,0 por ciento en moles y menos de aproximadamente 15,0 por ciento en moles del núcleo y del recubrimiento resultantes. En todavía otra realización, la cantidad de recubrimiento formado sobre el núcleo es mayor del 5,0 por ciento en moles y menos de aproximadamente 10,0 por ciento en moles del núcleo y del recubrimiento resultantes.

En una realización, la relación estequiométrica de LiNO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la solución está en el rango de entre aproximadamente 0,0 y aproximadamente 1,2. En otra realización, el recubrimiento precursor se calcina calentando el recubrimiento a una temperatura en un intervalo de entre aproximadamente 500 °C y aproximadamente 900 °C durante un periodo de tiempo en un intervalo de entre aproximadamente 0,2 horas y aproximadamente 12 horas.

En una realización preferida, el recubrimiento precursor se calcina calentando el recubrimiento y el material del núcleo a una velocidad en un intervalo de entre aproximadamente 5 °C y aproximadamente 100 °C por minuto hasta una temperatura en un intervalo de entre aproximadamente 300 °C y aproximadamente 500 °C, cuya temperatura se mantiene durante un periodo de tiempo en un intervalo de entre aproximadamente 0,2 horas y aproximadamente 4 horas. El recubrimiento del precursor y el material del núcleo a continuación se calientan a una velocidad de entre aproximadamente 5 °C y aproximadamente 50 °C por minuto hasta una temperatura de entre aproximadamente 600 °C y aproximadamente 900 °C, a cuya temperatura el recubrimiento a continuación se mantiene durante un periodo de tiempo en un intervalo de entre aproximadamente 0,2 horas y aproximadamente 12 horas.

En otra realización, la invención es un cátodo formado por una composición de la invención adecuado para uso en una batería de litio. En otra realización, la invención es una batería de litio que emplea un cátodo que incluye una composición de la invención.

Una batería a base de litio de la invención, tal como una batería de iones de litio, una batería de polímero de litio, o una batería de litio, se muestra parcialmente en sección transversal en la figura 1. Como se muestra en la misma, la batería a base de litio 10 incluye una carcasa 12. La carcasa 12 está formada de un material adecuado, tal como acero inoxidable. Un aislador 14 está situado en una porción inferior de la carcasa 12. Un grupo de electrodos 16 incluye un cátodo 18, un separador 20, y un ánodo 22. El ánodo 22 también es una realización de la invención. Una placa de estanqueidad aislante 24 en una abertura superior de la carcasa 12 está fijada a la carcasa 12 mediante un método adecuado, tal como por calafateo. Un terminal del cátodo 26 en una porción central de la placa de

estanqueidad aislante 24 está conectado eléctricamente al conductor del cátodo 28. El conductor del cátodo 28, a su vez, está conectado eléctricamente al cátodo 18 del grupo de electrodos 16. El ánodo 22 de grupo de electrodos 16 está conectado eléctricamente a la carcasa 12 como un terminal de ánodo, a través de un conductor de electrodo negativo (no mostrado). La batería base de litio 10 incluye varios grupos de electrodos, todos los cuales tienen la misma construcción. Un papel aislante 30 está situado encima del grupo de electrodos 16 y tiene una abertura central.

El cátodo 18 de la invención incluye una composición de la invención como un material activo. El cátodo 18 también incluye un agente conductor adecuado, tal como negro de acetileno, negro de carbono y grafito. Un aglutinante, tal como politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) o caucho de estireno-butadieno (SBR), también se incluye en el cátodo 18. Las proporciones de material activo, agente conductor y aglutinante pueden ser, por ejemplo, aproximadamente del 80 al 96 por ciento en peso de la retención, que es una realización preferida.

Aunque esta invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencias a realizaciones preferidas de la misma, se entenderá por los expertos en la técnica que diversos cambios en forma y detalles pueden hacerse en la misma sin apartarse del alcance de la invención abarcado por las reivindicaciones adjuntas.

Solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional US 60/298.791 y 60/298.798, ambas presentadas el 15 de junio de 2001, y también el beneficio de la solicitud de patente US 10/073.674, presentada el 11 de febrero de 2002.

Aplicabilidad industrial

Como se ha descrito anteriormente, según la invención, se proporcionan una composición adecuada para el empleo en un cátodo de una batería de litio, un método de formación de la composición, y una batería de litio que emplea la composición como un material de cátodo del recubrimiento en una cantidad en un intervalo de entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 10 por ciento en peso.

Un aditivo adecuado es negro de carbono o pequeños copos o partículas de grafito. Un ejemplo de una cantidad adecuada de aditivo en un recubrimiento está en un intervalo de entre aproximadamente un 0,5 y aproximadamente un 7 por ciento en peso.

Aunque no se desea estar ligado por ninguna teoría en particular, la estructura cristalina de los cristales de la invención se cree que es de "tipo α - NAFeO_2 ", y se describe a continuación en una red cristalina hexagonal dentro de un grupo de espacio "R -3m". En esta estructura, los átomos de Li y "A" ocupan el sitio denominado "3a" en la estructura ($x = 0, y = 0, z = 0$), los átomos de Ni y "B" ocupan el sitio "3b" ($x = 0, y = 0, z = 0,5$), y el oxígeno ocupa el sitio "6c" ($x = 0, y = 0, z = z$). El eje de coordenadas "z" del oxígeno cambia en función de la naturaleza de los elementos "A" y "B" y sus proporciones relativas. Normalmente, la coordenada "z" es entre 0,22 y 0,26. Los parámetros de la celda de este material, "a" y "c", también varían con la composición química. Normalmente, parámetros de la celda se encuentran entre los siguientes intervalos: $a = 2,75 - 2,95 \text{ \AA}$, y $c = 13,9 - 14,3 \text{ \AA}$. En general, los parámetros de las celdas exhiben un gradiente a través de la estructura de las partículas. También hay un gradiente de disminución de la concentración de níquel desde el núcleo hasta la superficie de cada partícula. La estructura de partículas de gradiente produce normalmente un patrón de difracción que tiene picos de reflexión de Bragg asimétricos cuando se somete a difracción de rayos X (XRD). Esta asimetría de pico es una "huella dactilar" del material de gradiente de la invención, y proporciona evidencia experimental de que el material tiene una composición elemental que cambia gradualmente.

Los recubrimientos de los materiales de cátodo de la presente invención pueden mejorar la seguridad de los materiales a base de Ni, al mismo tiempo que la capacidad se mantiene o se mejora, aunque se diluyen los átomos de Ni. Esto es posible por la sustitución simultánea de los átomos en el sitio del Li (sitio 3a) y en el sitio del Ni (sitio 3b). Los átomos "A" se sustituyen en parte por átomos de Li en el sitio 3a. Los átomos "B" se sustituyen por átomos de Ni en el sitio 3b. Además, la capacidad y la ciclabilidad es mayor debido a la mayor estabilización de la estructura de la que se encuentra en el sistema de LiCoO_2 . Esto significa que más de litio se puede retirar de la estructura sin tener un colapso estructural. Se cree que la seguridad es alta en comparación con LiNiO_2 debido a la protección de la interacción 3b-3b, que es el modo dominante para el colapso estructural. Esto permite un menor daño estructural en el ciclo y una mayor estabilidad en los contenidos más bajos de Li a aproximadamente $x = 0,2$, que es el corte tradicional para los sistemas LiNiO_2 , especialmente para los compuestos que contienen aproximadamente un 20 % de Co. El comportamiento de la polarización de la composición de la invención se puede llevar a una mayor capacidad para los dispositivos que utilizan un corte de 3,5 voltios para la electrónica.

Las características de los materiales del cátodo de la invención se refieren a la capacidad, la ciclabilidad, y la seguridad. Por ejemplo, las composiciones de la invención pueden presentar diferentes capacidades en función de la velocidad de carga/descarga y otras condiciones externas, tal como la elección del electrolito y la formulación del

electrodo. "Capacidad" se define aquí como el número de iones de Li que de forma reversible se pueden retirar de las estructuras cristalinas de los materiales a base de litio, tales como los de la invención. "Reversibilidad", como se define aquí, significa que la estructura mantiene sustancialmente su integridad y que el Li se puede intercalar de nuevo para restaurar la estructura cristalina inicial. En teoría, esta es la definición de la capacidad a una velocidad infinitamente pequeña.

"Seguridad", como se define en el presente documento, significa estabilidad estructural o integridad estructural; si un material se descompone durante el ciclo o se descompone fácilmente o causa gasificación a temperaturas elevadas, el material es considerado inseguro. El comportamiento de polarización añade otra dimensión a la capacidad. Los materiales que tienen un perfil de alta tensión tendrán una capacidad de descarga mejorada, especialmente cuando termina a 3,5 V, que es una restricción de la tecnología para muchos circuitos electrónicos semiconductores. Este es el caso de los teléfonos móviles, por ejemplo, en el que normalmente se utiliza una celda de batería de litio, pero menos de una preocupación para otros dispositivos, como ordenadores portátiles, que utilizan múltiples baterías.

Sobre la base del contenido de litio, las capacidades de LiCoO_2 y LiNiO_2 deben ser casi iguales, ya que contienen la misma cantidad de iones de Li. En la práctica este no es el caso. El material de LiCoO_2 permite sólo aproximadamente el 50 % de extracción de Li, mientras que en LiNiO_2 se puede retirar de forma reversible alrededor del 80 % de los iones de Li. Después de retirar esta cantidad crítica de Li, la estructura cristalina de un óxido de metal cambia irreversiblemente, es decir, se produce un colapso estructural. El colapso estructural no es el preferido en una batería de iones de litio, ya que contribuye a la degradación de la capacidad y a una menor ciclabilidad. El exceso de carga es también un problema de seguridad.

La razón estructural para este colapso se describe a continuación. La estructura cristalina de las capas de LiMO_2 se muestra en la figura 2. Intuitivamente, no es obvio que el cristal en la figura 2 se colapsará, es decir, reducirá drásticamente la distancia entre las capas de MO_2 , cuando los iones de Li son retirados de la estructura. Uno esperaría que los vecinos de carga negativa (átomos de oxígeno) se repelan después de que los iones de carga positiva se eliminen. Esto debería provocar un efecto bastante contrario; el cristal debe expandirse. Sin embargo, esto se muestra que no es el caso. En cambio, es instructivo mirar en la familia (012) de planos cristalográficos en la estructura de LiMO_2 , que se muestran en la figura 2. La secuencia de estos planos se representa en la figura 3. El cristal consiste en alternar capas de metal/oxígeno hexagonales ligeramente distorsionadas. La capa metálica consiste en dos átomos de Li y M (Co/Ni/B), mientras que la capa de oxígeno contiene sólo átomos de oxígeno. Este punto de vista de la estructura ayuda a entender por qué el cristal no está repeliendo cuando las capas de iones de litio se eliminan, incluso en un modelo iónico simplista. De hecho, como se ve en la figura 3, cuando los átomos de Li se eliminan de la estructura, los átomos de M aún permanecen en el plano de metal y mantienen la estructura estable.

El cristal se mantiene junto por la interacción de oxígeno y planos de metal. Los planos de metal consisten en filas alternas de Li/A y átomos de Ni/Co/B. Cuando se eliminan los átomos de Li, el plano de metal se vuelve parcialmente despoblado, lo que debería traducirse en un descenso general de la estabilidad estructural. Otra conclusión que hemos obtenido simplemente a partir de consideraciones estructurales es que, cuando se elimina el Li, deja detrás cadena casi unidimensional de átomos de M(Ni, Co, B) en el plano (012), que debe ser termodinámicamente menos estable y, por lo tanto, debe tener una fuerte tendencia a difundirse en los sitios que anteriormente fueron ocupados por los átomos de Li.

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

La densidad de carga de Li_xNiO_2 en los planos de metal (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 pequeños) y átomos de Ni (círculos grandes). Los átomos de Li no tienen ningún enlace covalente con sus vecinos más cercanos; están rodeados de zonas de carga de muy baja densidad. Esto significa que el Li está donando su electrón de valencia totalmente al cristal e interactúa iónicamente con otros átomos. Por el contrario, los átomos de Ni crean fuertes enlaces covalentes en su fila respectiva, como también se observa en la figura 5. Para $x = 1$, la interacción de Ni-Ni entre diferentes filas es insignificante, cribada por completo por los iones de Li.

Cuando el Li se elimina de la estructura, como se muestra en la figura 6, la imagen cambia drásticamente. Se crean enlaces Ni-Ni entre las filas de Ni en los planos (012). Estos enlaces metal-metal son responsables del desorden del Ni. Por lo tanto, una cierta cantidad de átomos de "blindaje" se tienen que conservar en la estructura para limitar el proceso de creación de este tipo de enlaces en el nivel por encima del cual se produce el colapso estructural. Esta es la razón para la introducción de otros átomos diferentes del Li (átomos A) en los nuevos compuestos. Estos átomos estabilizan el cristal, ya que normalmente no se eliminan durante el ciclo.

El blindaje se consigue mediante el dopaje de los sitios de Li mediante iones "menos móviles", posiblemente con radios iónicos más grandes.

Se ha modelado el cambio en la longitud del eje c bajo la desintercalación del Li. Los resultados para Li_xCoO_2 se presentan en la figura 7. Un cambio drástico en la pendiente de la función $c(x)$ se produce en alrededor de $x = 0,5$, que coincide con el máximo grado de desintercalación de Li a partir de LiCoO_2 . Se cree que este cambio muestra el límite de la estabilidad en la estructura cristalina y determina la capacidad máxima de un material del cátodo. En otras palabras, la pendiente de la función $c(x)$ en la región de baja x es un indicador de la capacidad relativa de un material, es decir, cuando esta pendiente es más grande, el "punto crítico" de x se mueve hacia valores de x más bajos, lo que indica mayor estabilidad de un material. El cambio en el eje c para LiNiO_2 también fue modelado, y se muestra en la figura 8. El cambio en la pendiente de $c(x)$ para LiNiO_2 tiene lugar en valores mucho menores de x, lo que indica una mayor capacidad debido a la mayor estabilidad estructural de LiNiO_2 en comparación con LiCoO_2 . La física subyacente detrás de este comportamiento se cree que está basada en el hecho de que el Ni tiene un electrón más que el Co. Este electrón adicional ocupa los llamados sitios antienlazantes, que contrarrestan la tendencia al colapso de la estructura mediante enlaces Ni-Ni, que se muestra en la figura 5. Esta característica se utiliza como una base para el dopaje con átomos B. Se cree que el dopaje de los átomos B en los sitios de Ni disminuye el número de electrones que están ocupando orbitales antienlazantes, mejorando así 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 aún más la estructura, permitiendo de ese modo una capacidad relativamente alta, mientras se mantiene la seguridad. Además, debido a la mayor estabilidad estructural, la ciclabilidad normalmente es alta.

Durante la descarga, la polarización de un material de cátodo activo es especialmente importante. Por ejemplo, en los teléfonos móviles, tradicionalmente la electrónica ha dejado de funcionar con tensiones inferiores a 3,5 V. Para esta aplicación es importante que la máxima capacidad posible esté disponible por encima de este límite. La figura 9 muestra una comparación de polarización entre materiales de óxido de LiCoO y $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. Como puede verse en la figura 9, la capacidad total del material de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ es más alta si se permite que la célula se descargue por debajo de 3,5 V. Sin embargo, si 3,5 V es la tensión de corte durante la descarga, LiCoO_2 tendría una capacidad relativamente mejor. Esta característica también se trata en la presente invención. Hemos encontrado que ciertos dopantes aumentan la tensión durante la descarga. Los elementos que influirán positivamente en el perfil de tensión cuando se dopan en el sitio 3b (átomos B) están entre los elementos preferidos. Los elementos que aumentan la polarización en comparación con el óxido de LiNiO_2 puro cuando es sustituido en el sitio 3b son manganeso, boro, aluminio, galio y cobalto. El manganeso presenta un efecto particularmente bueno en las propiedades de seguridad, mientras que una alta capacidad se puede mantener por los bajos niveles de sustitución.

La invención será ahora descrita adicional y específicamente mediante los siguientes ejemplos, que no pretenden ser limitativos. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplos

Un material recubierto de gradiente se puede preparar empleando LiNO_3 (agregados cristalinos, fabricado por Alfa Aesar) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cristalino, fabricado por Alfa Aesar) se utiliza en cantidades estequiométricas para producir un material precursor recubierto. Hasta el momento, los materiales de base (el núcleo) han sido un material disponible en el mercado a base de níquel y material sintetizado de Laboratorios Arthur D. Little, Inc. Los materiales comerciales están disponibles por parte de, por ejemplo, FMC o Nippon Chemical (Japón). Los precursores de Li y Co se disuelven en agua destilada y se mezclan con material de base en polvo. Entonces, el agua se evapora en una placa caliente mientras se agita durante un periodo de tiempo de cuatro horas. El material precursor recubierto a continuación se sinteriza en aire usando un horno de mufla Degussa-Ney (modelo 3-550 o 3-1750) bajo el siguiente perfil: rampa de 5 °C/minuto, 450 °C durante 1 hora, rampa de 2 °C/minuto, 700 a 800 °C durante 2 horas. Esto permite formar una estructura de gradiente de concentración que tiene más cobalto en la superficie que en el núcleo. La invención no se limita a este método de síntesis particular, pero se prefiere que el material de núcleo esté recubierto por un precursor que no reaccione a partir de precursores de litio y cobalto en un estado fundido o disuelto.

Toda la muestra se enfrió a temperatura ambiente apagando el horno y permitiendo el enfriamiento natural. El horno, por lo tanto, está programado para apagarse después de ejecutar el perfil anterior. El producto sinterizado se tritura durante 5 minutos en un molino de mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100), equipado con un mortero de ágata. La distribución del tamaño de partícula oscila entre 1-50 μm después de la molienda.

La pureza de los materiales, las constantes de retícula y la asimetría de pico se miden por XRD (difracción de rayos x) usando un difractómetro de polvo de rayos X Shimadzu 6000, suministrado por Kratus Analytical.

Ejemplo Comparativo 1

Síntesis de 10 % (mol/mol) de gradiente de LiCoO_2 que tiene un núcleo de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. (es decir, un producto gradiente formado por calcinación de un material recubierto de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ de núcleo recubierto con 10 % (mol/mol) de precursor LiCoO_2)

7,06 g de LiNO_3 y 29,69 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 150 ml de agua destilada al que se añadió 100 g de N-82 ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$). El H_2O se evaporó en una placa calefactora durante la agitación. La torta seca obtenida se

molió durante 5 minutos en el molino de mortero, se colocó en un crisol de alúmina, y se sinterizó bajo el siguiente perfil de calentamiento: rampa de 5 °C/minuto a 450 °C, mantenida a 450 °C durante 1 hora, rampa de 2 °C/minuto hasta 750 °C y mantenida durante 1 hora. Después, la muestra se dejó enfriar naturalmente hasta la temperatura ambiente y se molió durante 5 minutos para romper los aglomerados. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró tener un perfil de gradiente. No había impurezas visibles, como puede verse en el patrón de XRD de la figura 10. Los parámetros de red fueron $a = 2,8676(6) \text{ \AA}$, $c = 14,168(2) \text{ \AA}$. Asimetría de los picos de difracción de rayos X estaba presente en la muestra, figura 11.

Las medidas electroquímicas de este polvo arrojaron una capacidad específica de 172 mAh/g con un rendimiento de ciclo del 92 %, y un volumen de formación de gases de 4,5 cc/g. Esto demuestra que el material tenía características de gasificación y eficiencia de ciclo mejoradas respecto al Ejemplo Comparativo 5.

Ejemplo Comparativo 2

Síntesis de 2,5 % (mol/mol) de gradiente de LiCoO_2 que tiene un núcleo de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (N-82, Nippon Chemical).

1,77g de LiNO_3 y 7,42g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 100 ml de agua destilada al que se añadió 100 g de N-82. El H_2O se evaporó en una placa calefactora durante la agitación. La torta seca obtenida se molió durante 5 minutos en el molino de mortero, se colocó en un crisol de alúmina, y se sinterizó bajo el siguiente perfil de calentamiento: rampa de 10 °C/minuto a 110 °C, mantenida a 110 °C durante 20 minutos, rampa de 5 °C/minuto a 450 °C, mantenida a 450 °C durante 1 hora, rampa de 2 °C/minuto hasta 700 °C y mantenida durante 1 hora. Después, la muestra se dejó enfriar naturalmente hasta la temperatura ambiente y se molió durante 5 minutos para romper los aglomerados. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró tener un perfil de gradiente. No había impurezas visibles (figura 12). Asimetría de los picos de difracción de rayos X estaba presente en la muestra, figura 13.

Las medidas electroquímicas de este polvo arrojaron una capacidad específica de 148 mAh/g con un rendimiento de ciclo del 82 %, y un volumen de formación de gases de 1,8 cc/g. Esto demuestra que el material tenía características de gasificación mejoradas respecto al Ejemplo Comparativo 5.

Ejemplo Comparativo 3

Síntesis de 10 % (mol/mol) de gradiente de LiCoO_2 que tiene un núcleo de $\text{Li}_{1,1}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,1}\text{B}_{0,03}\text{O}_2$ (material de Arthur D. Little (ADL)).

7,11g de LiNO_3 y 29,98 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 150 ml de agua destilada al que se añadió 100 g de $(\text{LiNi}_{1,1}\text{Co}_{0,87}\text{B}_{0,03}\text{O}_2)$ (ADL). El H_2O se evaporó en una placa calefactora durante la agitación. La torta seca obtenida se molió durante 5 minutos en el molino de mortero, se colocó en un crisol de alúmina, y se sinterizó bajo el siguiente perfil de calentamiento: rampa de 5 °C/minuto a 450 °C, mantenida a 450 °C durante 1 hora, rampa de 2 °C/minuto hasta 750 °C y mantenida durante 1 hora. Después, la muestra se dejó enfriar naturalmente hasta la temperatura ambiente y se molió durante 5 minutos para romper los aglomerados. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró tener un perfil de gradiente. No había impurezas visibles (figura 14). Los parámetros de la red fueron $a = 2,873(2)$, $b = c = 14,167(5)$, y un ligero pico de asimetría por XRD estaba presente en la muestra, figura 15.

Las medidas electroquímicas de este polvo arrojaron una capacidad específica de 181 mAh/g con un rendimiento de ciclo del 91 %, y un volumen de formación de gases de 6,0 cc/g cuando se formó un ciclo entre 4,2 V y 3,0 V. Esto demuestra que el material tenía características de gasificación y eficiencia de ciclo mejoradas respecto al Ejemplo Comparativo 7.

Ejemplo 1

Ejemplo para la fabricación de electrodos y medición electroquímica

37,6 gramos de polvo de óxido de metal (comparaciones de material de gradiente de ingeniería activo y N-82, LiCoO_2), 1,2 gramos de negro de carbón Chevron C-100 (aditivo conductor), y 18 gramos de NMP se añadieron en un frasco de 250 ml con 50 bolas de acero (diámetro = % de pulgada). La mezcla se mezcló por agitación de pintura durante 30 minutos. 10 g de PVDF (fluoruro de polivinilideno) se añadieron a una solución aglutinante (Kurecha Chemical LFD 2777, 12 % en peso de solución de PVDF). La mezcla se mezcló adicionalmente durante 10 minutos.

La suspensión se aplicó sobre una lámina de Al (espesor de aproximadamente 20 μm) usando una cuchilla doctor con un espesor de recubrimiento húmedo de 10 mil. El electrodo recubierto se calentó a 130 °C durante 30 min. El espesor típico del electrodo con colector actual de Al era de 100 μm .

El electrodo se cortó en discos de 2 cm^2 . El disco se presionó a temperatura ambiente con una presión aparente de 500 kg/cm^2 . El espesor típico del electrodo con el colector de corriente después de la compresión era de 80 μm , y el

peso de material activo típico en el electrodo de disco era de 20 mg. El electrodo se secó a 80 °C bajo vacío durante 16 horas antes del montaje celular.

5 Una celda de moneda de 2 electrodos se fabricó usando lámina de litio (Aldrich) como contador y el electrodo secado como electrodo de trabajo, de fibra de vidrio como separador, y EC/DMC (1:1)-LiPF₆ 1 M (EM Industries) como electrolito. Todas las operaciones se realizaron en una caja de guantes llena con Ar con agua y nivel de oxígeno de menos de 1 ppm.

10 La celda de moneda se cicló usando un ciclador de Maccor Systems usando corrientes de carga (desintercalación) a 4,30 V y entonces la tensión de carga constante (en 4,30 V) a una corriente de menos de 50 µA/cm². La descarga usó corrientes de descarga C/20 y C/5 a una tensión de 3,0 V, en el que, por ejemplo, C/20 representa una densidad de corriente en la que toda la capacidad fue descargada en 20 horas.

15 Ejemplo 2

Ejemplo para mediciones de gasificación

a) Fabricación de la célula

20 Los cátodos recubiertos con la formulación de material activo/negro de carbono/PVDF = 94/3/3 (% en peso) se cortaron a un tamaño de 60 x 50 mm². El electrodo se prensó a temperatura ambiente con una presión de 500 kg/cm². El espesor típico del electrodo con el colector de corriente después de la compresión era de 80 µm, y el peso de material activo típico en el electrodo de disco era de 15mg/cm². El electrodo se secó a 80 °C bajo vacío durante 16 horas antes del montaje celular. Similar que en el cátodo, un ánodo con la formulación de MCMB (microperlas de mesocarbon)/PVDF = 93/7 (% en peso) se cortó en 60 x 50 mm². El electrodo se prensó a temperatura ambiente con una presión aparente de 500 kg/cm² y se secó a 80 °C bajo vacío durante 16 horas antes del montaje celular. El peso típico del ánodo de material activo en el electrodo de disco fue de 10 mg/cm².

30 El ánodo y el cátodo fueron separados mediante un separador de fibra de vidrio con un tamaño rectangular de 65 x 55 mm². El electrolito de EC/DMC (1: 1) -LiPF₆ 1 M (EM Industries) fue absorbido en los electrodos y el separador. Los electrodos y el separador se comprimieron entre dos placas de vidrio de 70 x 60 mm². Todo el conjunto se puso en una bolsa laminada de Al (tamaño aproximado de 80 x 70 mm²), que se selló bajo vacío. Todas las operaciones se realizaron en una caja de guantes llena con Ar con agua y nivel de oxígeno de menos de 1 ppm.

35 b) Carga electroquímica

Después de medir el volumen de la celda, se sujetaron clips a la celda para eliminar el cambio de electrodo en el caso de formación de gases. Después de reposo durante 2 horas, se cargó y se descargó utilizando corriente 10/C entre 4,2-2,7 V una vez. La celda entonces se cargó en 4,5 V con corriente C/10, y se mantuvo a 4,5 V durante 4 horas en un horno a 60 °C. La celda después se retiró del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de que se realizaran las mediciones de volumen del conjunto celular.

c) Mediciones de volumen

45 El volumen de la celda antes y después de la carga se midió mediante la inmersión de la celda en el agua. El volumen es igual al volumen del agua desplazada. El volumen de gas generado durante la carga se midió como la diferencia de volumen antes y después de la carga. El volumen de gas a continuación se normalizó mediante el peso del material de cátodo activo.

50 Ejemplo Comparativo 4

Un LiCoO₂ fue adquirido de Nippon Chemical y se sometió a pruebas de difracción de rayos X, electroquímica y de gasificación. Se encontró que el polvo era de fase pura mediante XRD (figura 16). No se detectó asimetría de pico de XRD. Esto demuestra que el material LiCoO₂ no tiene un recubrimiento de gradiente. Las medidas electroquímicas de este polvo arrojaron una capacidad específica de 142 mAh/g con un rendimiento de ciclo del 95 %. Esto demuestra que este material tiene una capacidad relativamente baja en comparación con los ejemplos de la invención.

60 Ejemplo Comparativo 5

65 Un material de LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (N-82) fue adquirido de Nippon Chemical y se sometió a pruebas de difracción de rayos X (figura 17), electroquímica y de gasificación. Se encontró que el polvo era de fase pura mediante XRD con parámetros de red de $a = 2,8679$ (2) Å y $c = 14,699$ (7) Å. No se detectó asimetría de pico. Esto demuestra que el material a base de níquel no tiene un recubrimiento de gradiente. Las medidas electroquímicas de este polvo arrojaron una capacidad específica de 165 mAh/g con un rendimiento de ciclo del 85 %, y un volumen de formación de gases de 8,6 cc/g. Esto demuestra que este material tiene propiedades de alta gasificación, en comparación con

el Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplo Comparativo 6

- 5 Los dos materiales de los Ejemplos Comparativos 4 y 5 se mezclaron conjuntamente en una proporción de 10/90 (% molar/% molar) y se sometieron a difracción de rayos X (figura 18). Se encontró que el polvo tenía picos distintos de los dos compuestos. Esto muestra que la asimetría no se puede obtener sólo por tener dos componentes, lo que sería el caso para un material revestido de LiCoO_2 donde el LiCoO_2 se recubre como una fase separada en el compuesto del núcleo.

10

Ejemplo Comparativo 7

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

- 15 19,56g de LiNO_3 , 20,81 g de Ni(OH)_2 , 2,40 g de Co(OH)_2 y 0,27 g de B_2O_3 se colocaron en un molinillo de mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) equipado con mortero de ágata y se molió durante 5 minutos. El polvo homogéneo resultante se colocó en una bandeja de combustión de alúmina, y se sinterizó en un horno de mufla de Degussa-Ney (modelo 3-1750), bajo el siguiente perfil: rampa de 5 °C/minuto a 450 °C, mantenida a 450 °C durante 4 horas, rampa de 2 °C/minuto hasta 750 °C, mantenida a 750 °C durante 4 horas. La muestra se dejó enfriar de forma natural a temperatura ambiente y luego se molió durante 5 minutos en el molino de mortero para alcanzar un intervalo de tamaño de partícula de 1-50 μm . Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró no tener un perfil de gradiente. No había impurezas visibles (figura 19). Los parámetros de red fueron $a = 2,8743(5)$, $c = 14,183(2)$. Las medidas electroquímicas de este polvo arrojaron una capacidad específica de 174 mAh/g con un rendimiento de ciclo del 85 %, y un volumen de formación de gases de 18,0 cc/g. Esto demuestra que este material tiene malas propiedades de gasificación, pero una capacidad aceptablemente alta en comparación con el Ejemplo Comparativo 3.
- 20
- 25

Ejemplo 3

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

- 73,83 g de LiNO_3 (se usó exceso de litio), 0,59 g de Mg(OH)_2 , 29,69 g de Co(OH)_2 y 5,86 g de Mn_3CO_3 se mezclaron 5 minutos en un molinillo de mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) equipado con mortero de ágata y se molió durante 5 minutos. Los materiales mezclados se añadieron a un frasco de polietileno de alta densidad de 1 l que contiene 82,25 g de Ni(OH)_2 y se mezclaron por agitación. Los polvos precursores homogéneos se colocaron en un crisol de alúmina, y se sinterizó bajo aire usando el siguiente perfil de calentamiento: rampa de 5 °C/minuto a 450 °C, mantenida a 450 °C durante 4 horas, rampa de 2 °C/minuto hasta 775 °C y mantenida durante 24 horas. Después, la muestra se dejó enfriar naturalmente hasta la temperatura ambiente y se molió durante 5 minutos para romper los aglomerados. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material mostró ser la estructura romboédrica de fase pura de tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ sin impurezas detectables.
- 35
- 40

Ejemplo 4

- 45 Síntesis de gradiente de LiCoO_2 1 % (mol/mol) que tiene base de $\text{LiMg}_{0,01}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$.

- 0,706g de LiNO_3 y 2,97g de $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 150 ml de agua destilada al que se añadieron 100 g de material de base (Ejemplo 3 descrito anteriormente). El H_2O se evaporó en una placa calefactora durante la agitación. La torta seca obtenida se molió durante 5 minutos en el molino de mortero, se colocó en un crisol de alúmina, y se sinterizó bajo aire usando el siguiente perfil de calentamiento: rampa de 5 °C/minuto a 450 °C, mantenida a 450 °C durante 1 hora, rampa de 2 °C/minuto hasta 750 °C y mantenida durante 2 hora. Después, la muestra se dejó enfriar naturalmente hasta la temperatura ambiente y se molió durante 5 minutos para romper los aglomerados. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró tener un perfil de gradiente. Ninguna otra fase era visible a través de DRX.
- 50

- 55 Ejemplo 5

Síntesis de gradiente de LiCoO_2 2,5 % (mol/mol) que tiene una base de $\text{LiMg}_{0,01}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$.

- El procedimiento experimental fue similar al procedimiento descrito en el Ejemplo 4, pero 1,76 g de LiNO_3 , y 7,42 g de $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 150 ml de agua destilada. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró tener un perfil de gradiente. Ninguna otra fase era visible a través de DRX.
- 60

Ejemplo 6

- 65 Síntesis de gradiente de LiCoO_2 5 % (mol/mol) que tiene una base de $\text{LiMg}_{0,01}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$.

El procedimiento experimental fue similar al procedimiento en el Ejemplo 4, pero 3,53g de LiNO_3 , y 14,85g de $\text{Co}((\text{NO})_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 150 ml de agua destilada. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró tener un perfil de gradiente. Ninguna otra fase era visible a través de DRX.

5 Ejemplo 7

Síntesis de gradiente de LiCoO_2 10 % (mol/mol) que tiene una base de $\text{LiMg}_{0,01}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$.

10 El procedimiento experimental fue similar al procedimiento descrito en el Ejemplo 4, pero 7,06 g de LiNO_3 , y 29,69 g de $\text{Co}((\text{NO})_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 150 ml de agua destilada. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró tener un perfil de gradiente. Ninguna otra fase era visible a través de DRX.

20 Ejemplo 8

15 Síntesis de gradiente de LiCoO_2 10 % (mol/mol) que tiene una base de $\text{LiMg}_{0,01}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$.

El procedimiento experimental fue similar al procedimiento descrito en el Ejemplo 7, pero se utilizó una temperatura de calentamiento más alta de 800 °C en lugar de 750 °C.

20 Ejemplo 9

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

25 74,7 g de LiNO_3 (se usó exceso de litio), 1,77g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 8,13 g de Co_3O_4 y 3,49 g de Mn_3CO_3 se mezclaron 5 minutos en un molinillo de mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) equipado con mortero de ágata. Los materiales mezclados se añadieron a un frasco de polietileno de alta densidad de 1 l que contiene 65,79 de NiO y se mezclaron por agitación. Los polvos precursores mezclados de manera homogénea se colocaron en un crisol de alúmina, y se sinterizó bajo aire usando el siguiente perfil de calentamiento: rampa de 5 °C/minuto a 450 °C, mantenida a 450 °C durante 4 horas, rampa de 2 °C/minuto hasta 850°C y mantenida durante 6 horas. Después, la muestra se dejó enfriar naturalmente hasta la temperatura ambiente y se molió durante 5 minutos para romper los aglomerados. Un segundo procedimiento de calcinación, con el mismo perfil de calentamiento como la primera calcinación, se aplicó posteriormente. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró que contiene la estructura romboédrica de fase pura sin otras impurezas detectables.

35 Ejemplo 10

Síntesis de gradiente de LiCoO_2 5 % (mol/mol) que tiene una base de $\text{LiMg}_{0,03}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_2$.

40 El procedimiento experimental fue similar al procedimiento descrito en el Ejemplo 4, pero 3,53 g de LiNO_3 y 14,85 g de $\text{Co}((\text{NO})_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 150 ml de agua destilada, y una temperatura más alta de 800 °C se utilizó en lugar de 750 °C. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró tener un perfil de gradiente. Ninguna otra fase era visible a través de DRX. El material de base utilizado fue el del Ejemplo 9.

45 Ejemplo 11

45 Síntesis de gradiente de LiCoO_2 10 % (mol/mol) que tiene una base de $\text{LiMg}_{0,03}\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_2$.

50 El procedimiento experimental fue similar al procedimiento descrito en el Ejemplo 10, pero 7,06g de LiNO_3 , y 29,69g de $\text{Co}((\text{NO})_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 150 ml de agua destilada. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró tener un perfil de gradiente. Ninguna otra fase era visible a través de DRX.

Ejemplo Comparativo 8

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

55 77,27 g de LiNO_3 (se usó exceso de litio), 4,74g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 29,69 g de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y 5,86 g de MnCO_3 se mezclaron 5 minutos en un molinillo de mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) equipado con mortero de ágata. Los materiales mezclados se añadieron a un frasco de polietileno de alta densidad de 1 l que contiene 85,02 g de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y se mezclaron por agitación. Los polvos precursores homogéneos se colocaron en un crisol de alúmina, y se sinterizó bajo aire usando el siguiente perfil de calentamiento: rampa de 5 °C/minuto a 450 °C, mantenida a 450 °C durante 4 horas, rampa de 2 °C/minuto hasta 775°C y mantenida durante 24 horas. Después, la muestra se dejó enfriar naturalmente hasta la temperatura ambiente y se molió durante 5 minutos para romper los aglomerados. Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró ser de fase pura sin impurezas visibles.

65

Ejemplo Comparativo 9

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

5 19,56 g de LiNO_3 (se usó exceso de litio), 20,81 g de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 2,40 g de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y 0,27 g de B_2O_3 se colocaron en un molinillo de mortero Retsch/Brinkmann (modelo RM100) equipado con mortero de ágata y se molió durante 5 minutos. El polvo homogéneo resultante se colocó en una bandeja de combustión de alúmina, y se sinterizó en un horno de mufla de Degussa-Ney (modelo 3-1750), bajo aire usando el siguiente perfil: rampa de 5 °C/minuto a 450 °C, mantenida a 450 °C durante 4 horas, rampa de 2 °C/minuto hasta 750 °C, mantenida a 750 °C durante 4 horas. La muestra se dejó enfriar de forma natural a temperatura ambiente y luego se molió durante 5 minutos en el molino de mortero para alcanzar un intervalo de tamaño de partícula de 1-50 μm . Cuando se somete a difracción de rayos X, este material demostró ser de fase pura sin impurezas visibles.

Ejemplo 13

15 Análisis de difracción de rayos X

Se recogieron patrones de difracción de polvo de rayos X para el Ejemplo 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11 y el ejemplo comparativo 8 en una exploración continua entre 5 y 120 grados en 2-theta (Θ) utilizando un difractómetro Shimadzu automatizado XRD-6000. El recubrimiento de gradiente se detectó mediante el estudio del grado creciente de asimetría en las reflexiones de Bragg. En particular, se utilizó el pico (104) a aproximadamente 44,4 grados en 2-theta, figura 20. La figura 20 muestra cómo la asimetría de (104) se incrementa de forma continua con la cantidad de LiCoO_2 utilizado. Los respectivos patrones de XRD de la figura 20 se han ajustado para la posición del punto cero 2-theta y se normalizó en intensidad para comparar fácilmente los patrones. a = Ejemplo 3 (compuesto de base), b = Ejemplo 4 (1 % de LiCoO_2), c = Ejemplo 5 (2,5 % de LiCoO_2), d = Ejemplo 6 (5 % de LiCoO_2), e = Ejemplo 7 (10 % LiCoO_2).

Ejemplo 14

30 Análisis de la estructura del átomo usando la técnica de Rietveld

Los difractogramas de rayos X del Ejemplo 13 se sometieron a análisis de la estructura del átomo utilizando la técnica de Rietveld, tal como se aplica en el programa Fullprof (Ref. Fullprof - Versión 3.5d Oct98-LLB-CCI, Autor: Juan Rodríguez-Carvajal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), Francia). Los procedimientos para refinamientos de la estructura del átomo son evidentes para los expertos en la técnica. El uso de estos refinamientos se refinaron las cantidades relativas de los iones de Ni^{2+} que ocupan el sitio de Li. Además de la ocupación relativa de oxígeno en el sitio del oxígeno, fue refinado para cada difractograma obtenido a partir de patrones de muestra en el Ejemplo 11. La ocupación de iones de Mg^{2+} en el sitio de Li y los iones de Co y Mn que ocupan el sitio del Ni fueron tratados como constantes, según lo expresado por la fórmula química $(\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{0,01}\text{Ni}_x)(\text{Ni}_{0,87-x}\text{Li}_x\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,05})\text{O}_z$. La ocupación de oxígeno z fue refinada como un parámetro individual, mientras que la ocupación de Li y Ni podría variar entre los dos sitios respectivos, es decir, la ocupación de Ni se acopló a la ocupación de Li en un único parámetro, x, por lo que se permitió la mezcla entre sitios. Este procedimiento permite la determinación de la cantidad de los iones de níquel que están desordenados en el sitio de Li durante la síntesis. Las figuras 21 y 22 muestran que la eficiencia del primer ciclo se incrementa cuando el desorden del níquel (% de Ni^{2+}) disminuye y los niveles de oxígeno relativos z se incrementan. Esto demuestra que a medida que las propiedades de orden/desorden se mejoran, aumentará la eficiencia y la capacidad del material.

Ejemplo Comparativo 10

50 Síntesis de gradiente de LiCoO_2 5 % (mol/mol) que tiene base de $\text{LiNi}_{0,90}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$.

El procedimiento experimental utilizado fue similar al procedimiento del Ejemplo 6, pero el material base utilizado fue $\text{LiNi}_{0,90}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ del ejemplo comparativo 8.

55 Ejemplo Comparativo 11

Síntesis de gradiente de LiCoO_2 5 % (mol/mol) que tiene base de $\text{LiNi}_{0,87}\text{Co}_{0,10}\text{B}_{0,03}\text{O}_2$.

60 El procedimiento experimental utilizado fue similar al procedimiento del Ejemplo 6, pero el material base utilizado fue $\text{LiNi}_{0,87}\text{Co}_{0,10}\text{B}_{0,03}\text{O}_2$ del ejemplo comparativo 9.

Ejemplo 15

65 Las muestras de los Ejemplos 3, 6 y los Ejemplos Comparativos 8, 9, 10 y 11 se sometieron a pruebas electroquímicas. La figura 23 es un gráfico de la retención de capacidad relativa para los tres compuestos de base (Ejemplos 3 y los ejemplos comparativos 8 y 9).

La figura 24 muestra la retención de la capacidad relativa para los compuestos de 5 % LiCoO_2 recubiertos, con un perfil de gradiente obtenido a partir de la calcinación (Ejemplo 6 y Ejemplos Comparativos 10 y 11).

5 Esto muestra que $\text{Li}_{1,05}\text{Mg}_{0,01}\text{Ni}_{0,82}\text{Co}_{0,06}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ tiene la mejor retención de la capacidad total, que es una realización preferida.

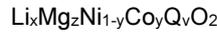
10 Aunque esta invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencias a realizaciones preferidas de la misma, se entenderá por los expertos en la técnica que diversos cambios en forma y detalles pueden hacerse en la misma sin apartarse del alcance de la invención abarcado por las reivindicaciones adjuntas.

Como se ha descrito anteriormente, según la invención, se proporcionan una composición adecuada para el empleo en un cátodo de una batería de litio, un método de formación de la composición, y una batería de litio que emplea la composición como un material de cátodo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición, que comprende:

5 un núcleo que tiene una fórmula empírica



en la que:

10

x es mayor de 0,1 e igual o menor de 1,3,
 y es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,4,
 z es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,2,
 v es mayor o igual a 0,0 e igual o menor de 0,4, y

15

Q es al menos un elemento del grupo que consiste en manganeso, boro, aluminio y galio; y

un recubrimiento sobre el núcleo que tiene una mayor proporción de cobalto a níquel que el núcleo.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que y está en un intervalo de entre 0,1 y 0,4.

20

3. La composición de la reivindicación 2, en la que y es 0,1.

4. La composición de la reivindicación 2, en la que y es 0,2.

25

5. La composición de la reivindicación 1, en la que la suma de x y z es igual a uno.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que la proporción de cobalto a níquel aumenta como un gradiente desde el núcleo a una superficie exterior del recubrimiento.

30

7. La composición de la reivindicación 1, en la que Q es boro.

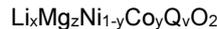
8. La composición de la reivindicación 1, en la que Q es manganeso.

35

9. Un método para formar una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el método las etapas de:

secar una solución acuosa de LiNO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la que está sumergido un material de núcleo, teniendo dicho núcleo una fórmula empírica

40



en la que:

45

x es mayor de 0,1 e igual o menor de 1,3,
 y es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,4,
 z es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,2,
 v es mayor o igual a 0,0 e igual o menor de 0,4, y

50

Q es al menos un elemento del grupo que consiste en manganeso, boro, aluminio y galio, para formar así un recubrimiento de precursor en dicho material del núcleo; y

calcinar el recubrimiento de precursor para formar así la composición.

10. El método de la reivindicación 9, en el que la relación estequiométrica de LiNO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ está en un intervalo de entre 0,0 y 1,2.

55

11. El método de la reivindicación 9, en el que el recubrimiento precursor se calcina calentando el recubrimiento a una temperatura en un intervalo de entre 500 °C y 900 °C durante un periodo de tiempo en un intervalo de entre 0,2 y 12 horas.

60

12. El método de la reivindicación 11, en el que el recubrimiento de precursor se calcina calentando el recubrimiento y el material del núcleo a una velocidad en un intervalo de entre 5 °C y 100 °C por minuto hasta una temperatura en un intervalo de entre 300 °C y 500 °C, temperatura que se mantiene a continuación durante un periodo de tiempo en un intervalo de entre 0,2 horas y 4 horas, y a continuación, calentando el recubrimiento de precursor y el material del núcleo a una velocidad de entre 5 °C y 50 °C por minuto a una temperatura de entre 600 °C y 900 °C, a cuya temperatura se mantiene el recubrimiento durante un periodo de tiempo en un intervalo de entre 0,2 y 12 horas.

65

13. El método de la reivindicación 9, en el que la cantidad de recubrimiento formado sobre el material del núcleo es mayor del 0,0 por ciento en moles, e igual o inferior al 15,0 por ciento en moles de la composición.
- 5 14. El método de la reivindicación 13, en el que la cantidad de recubrimiento formado sobre el material del núcleo es mayor del 5,0 por ciento en moles, e igual o inferior al 15,0 por ciento en moles de la composición.
15. El método de la reivindicación 14, en el que la cantidad de recubrimiento formado sobre el material del núcleo es mayor del 5,0 por ciento en moles, e igual o inferior al 10,0 por ciento en moles de la composición.
- 10 16. Una batería de litio que tiene un cátodo que incluye una composición, incluyendo dicha composición partículas, que comprende:
- un núcleo que tiene una fórmula empírica
- 15
$$\text{Li}_x\text{Mg}_z\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{Q}_v\text{O}_2$$
- en la que:
- 20 x es mayor de 0,1 e igual o menor de 1,3,
y es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,4,
z es mayor de 0,0 e igual o menor de 0,2,
v es mayor o igual a 0,0 e igual o menor de 0,4, y
Q es al menos un elemento del grupo que consiste en manganeso, boro, aluminio y galio; y
- 25 un recubrimiento que tiene una mayor proporción de cobalto a níquel que el núcleo.
17. Una batería de litio de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el cátodo incluye además un agente conductor seleccionado de negro de acetileno, negro de carbono y grafito; y un aglomerante seleccionado a partir de politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) o
- 30 goma de estireno-butadieno (SBR).

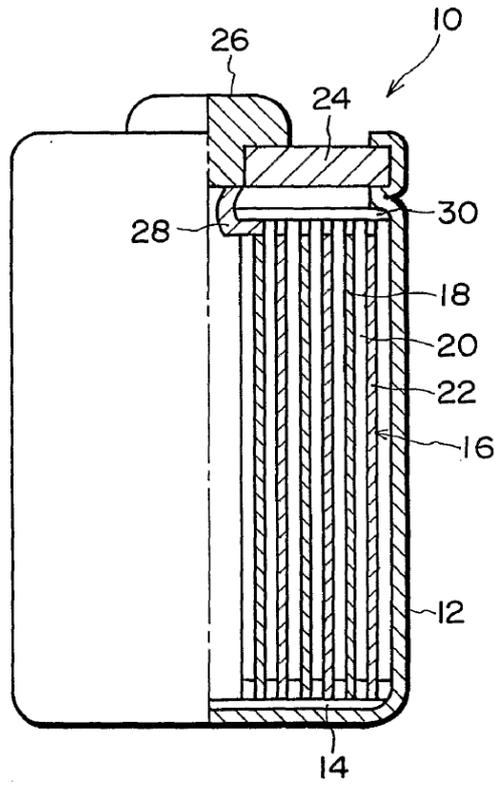


FIG. 1

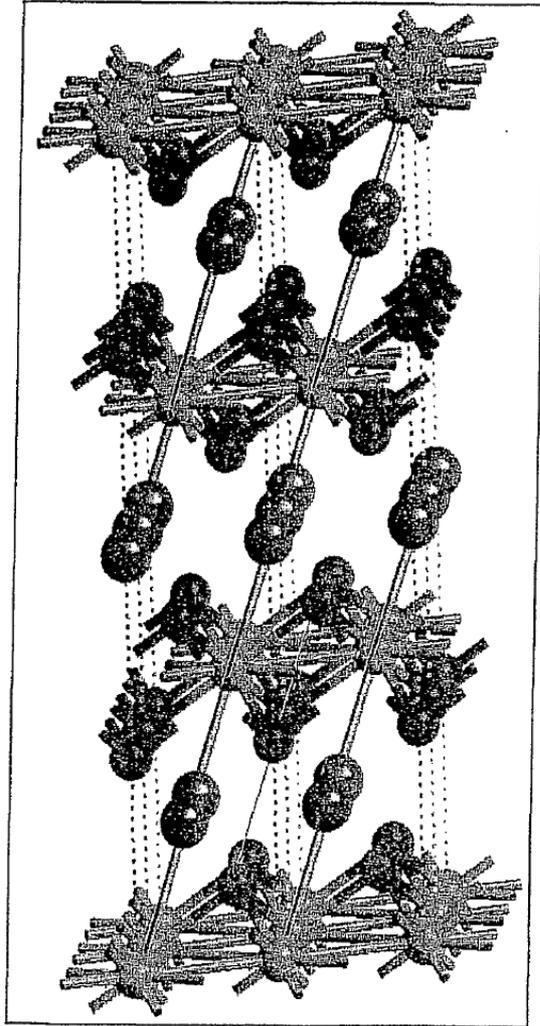


FIG. 2

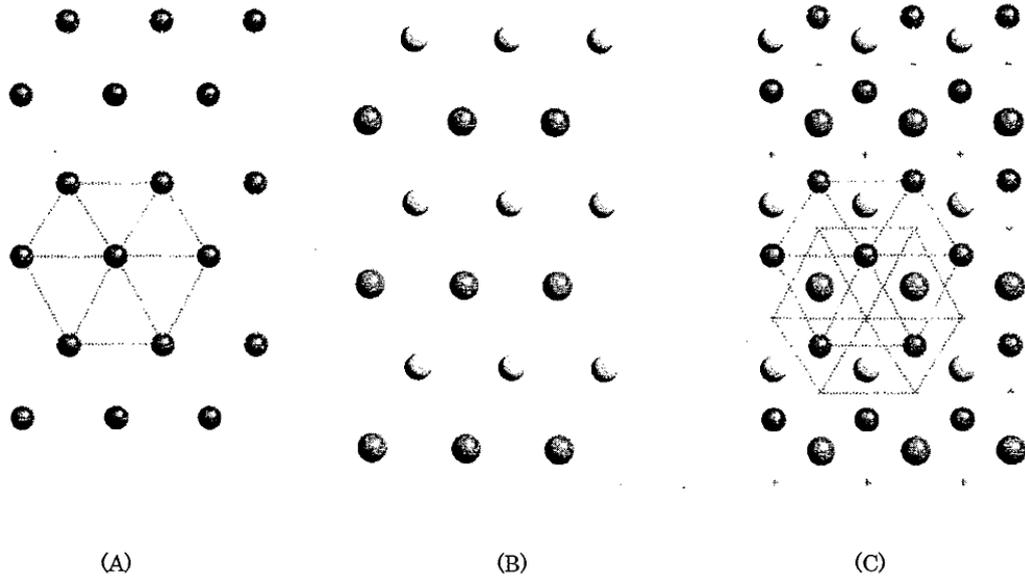


FIG. 3

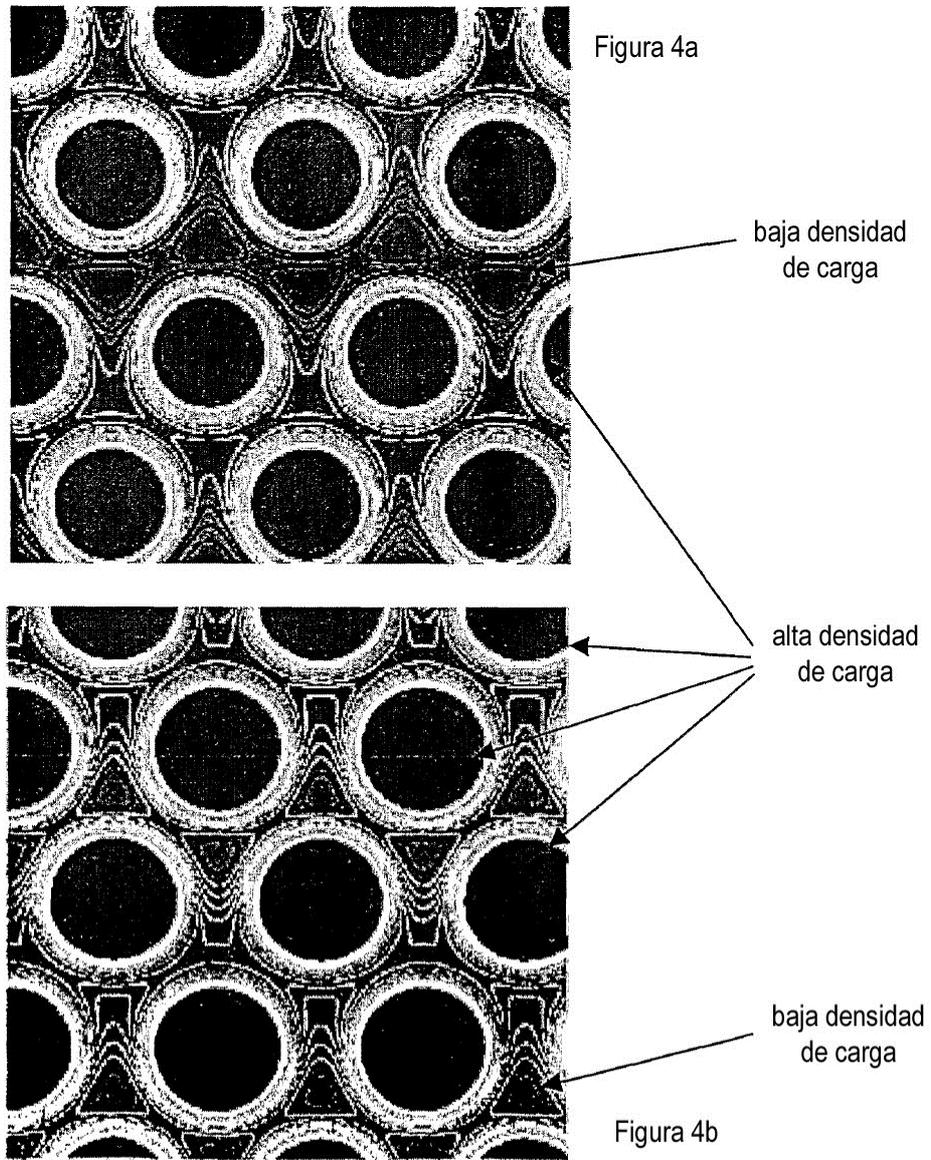


FIG. 4

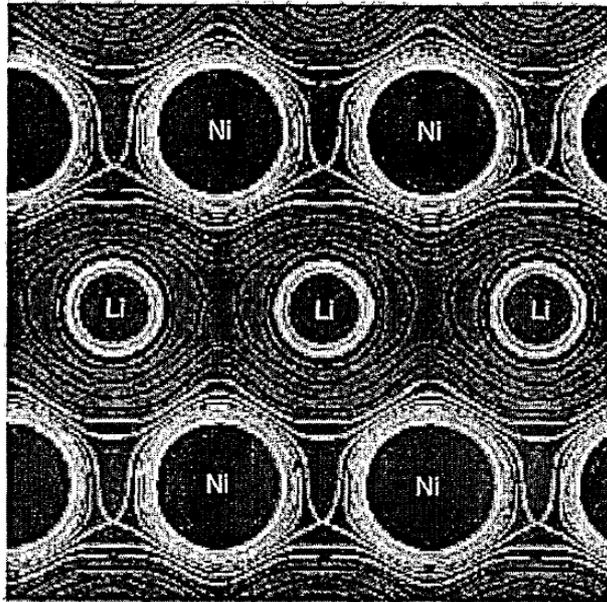


FIG. 5

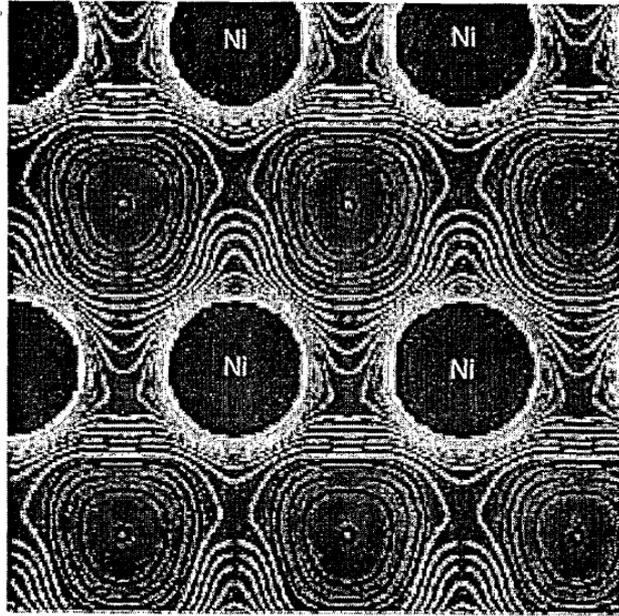


FIG. 6

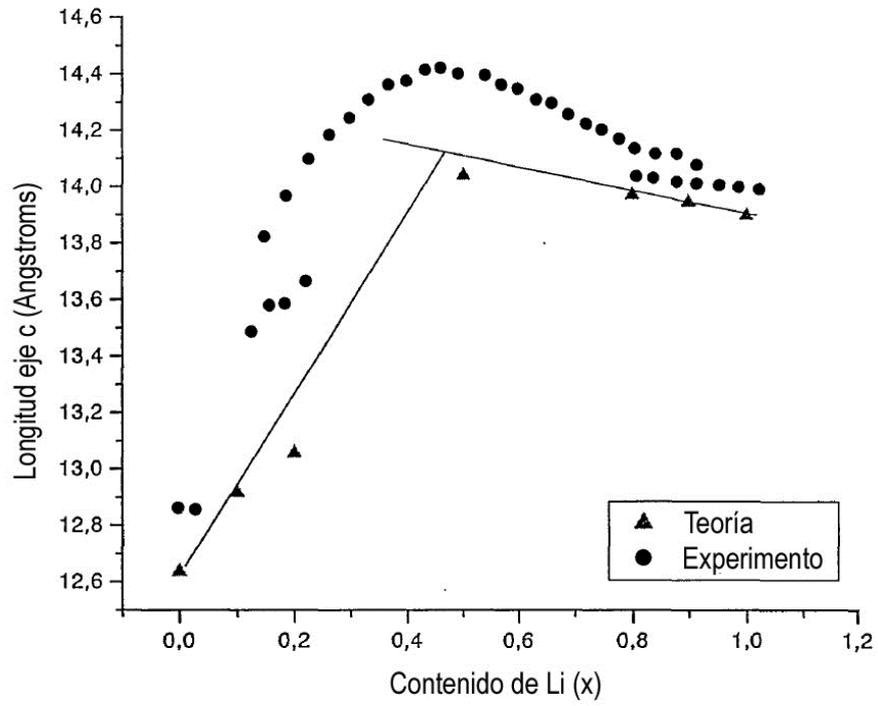


FIG. 7

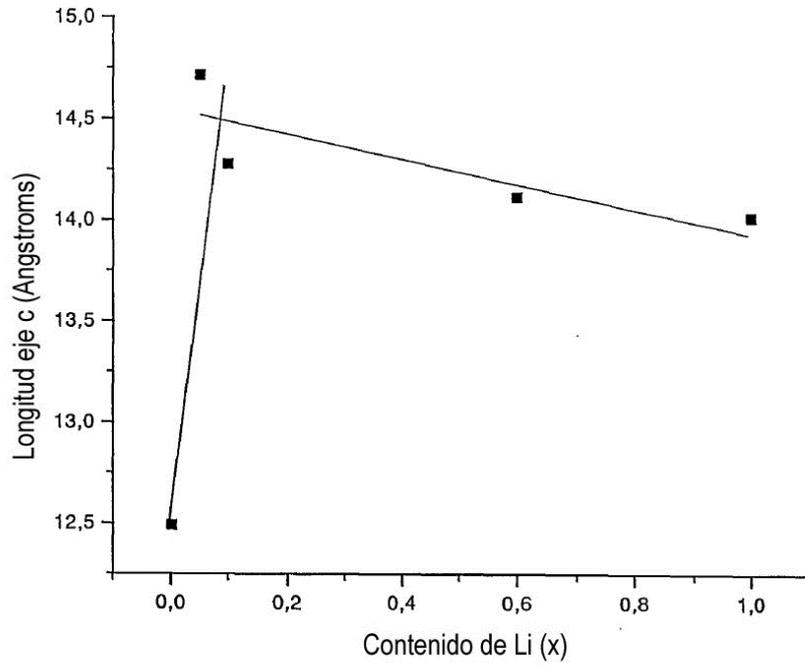


FIG. 8

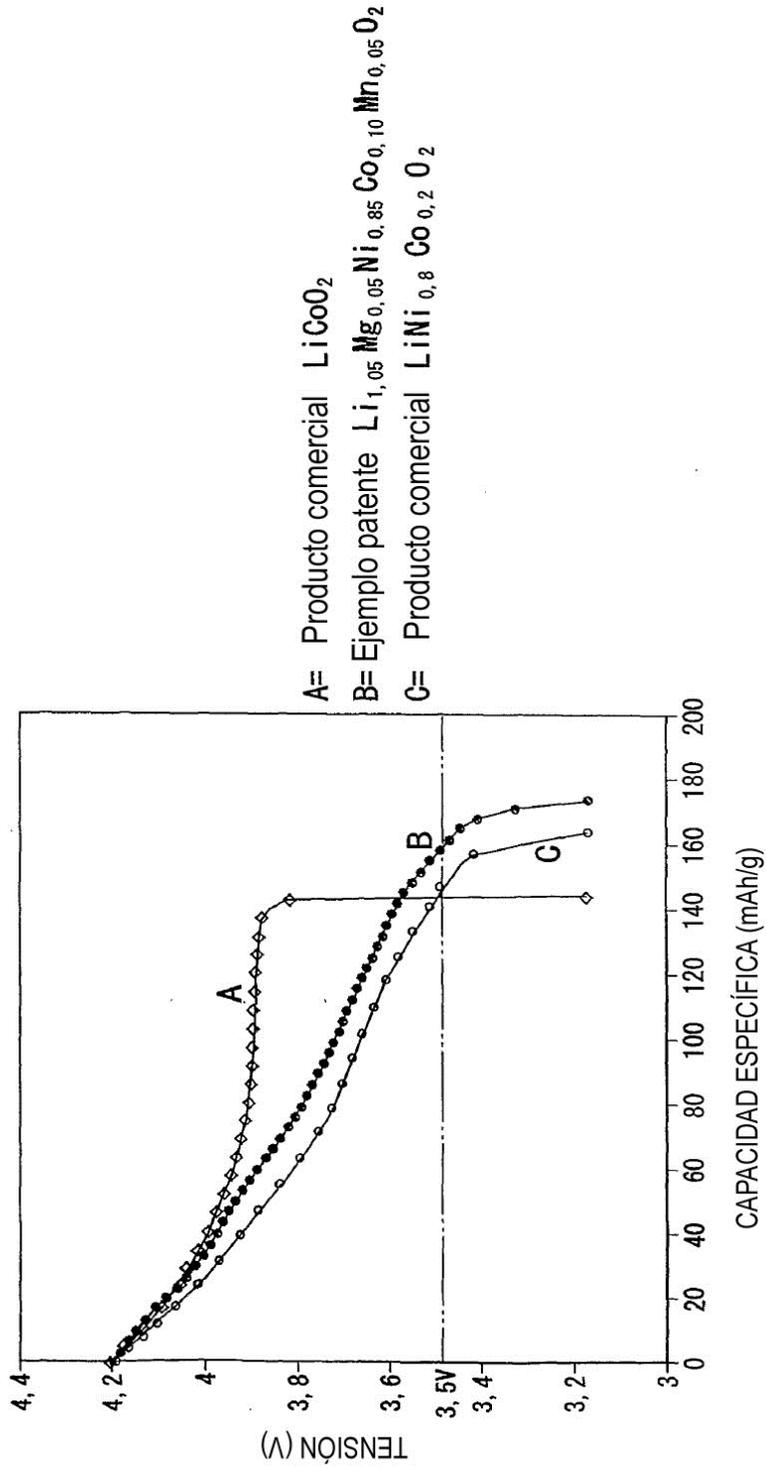


FIG. 9

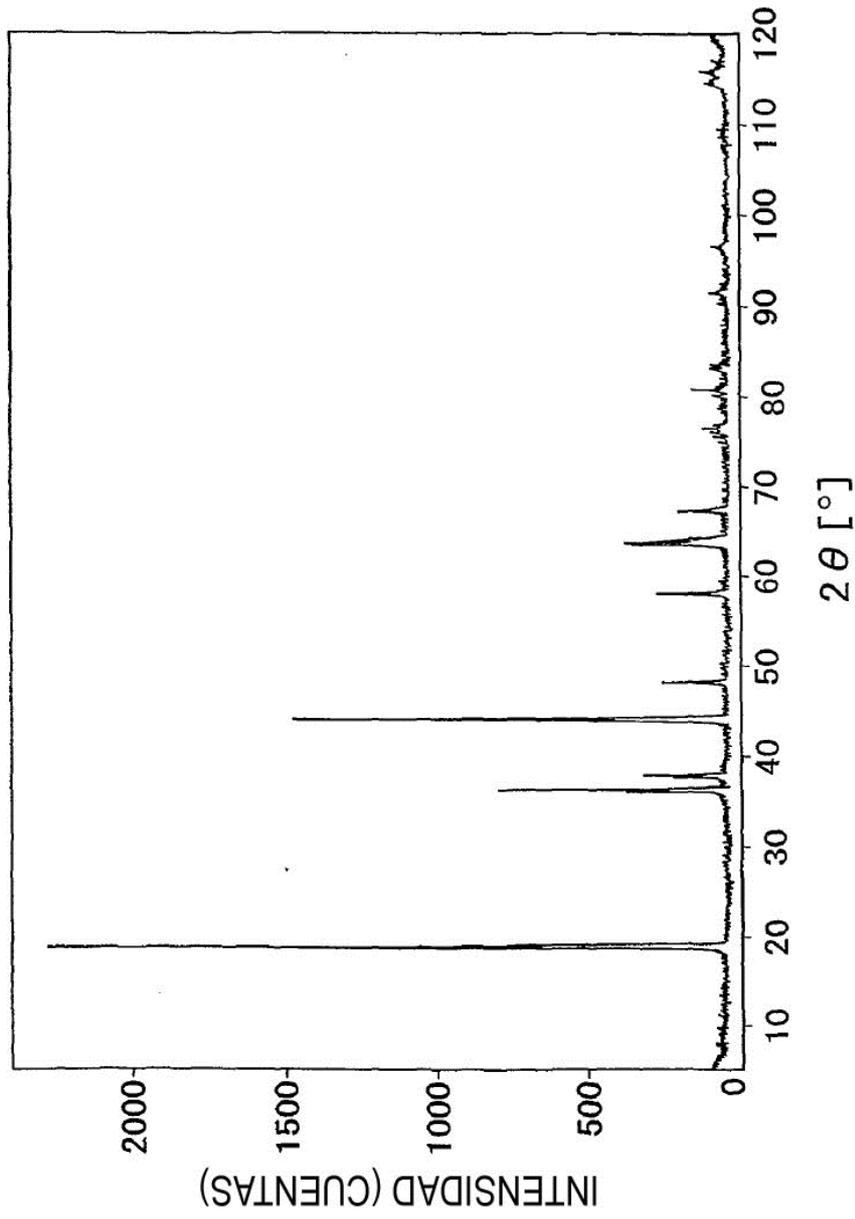


FIG. 10

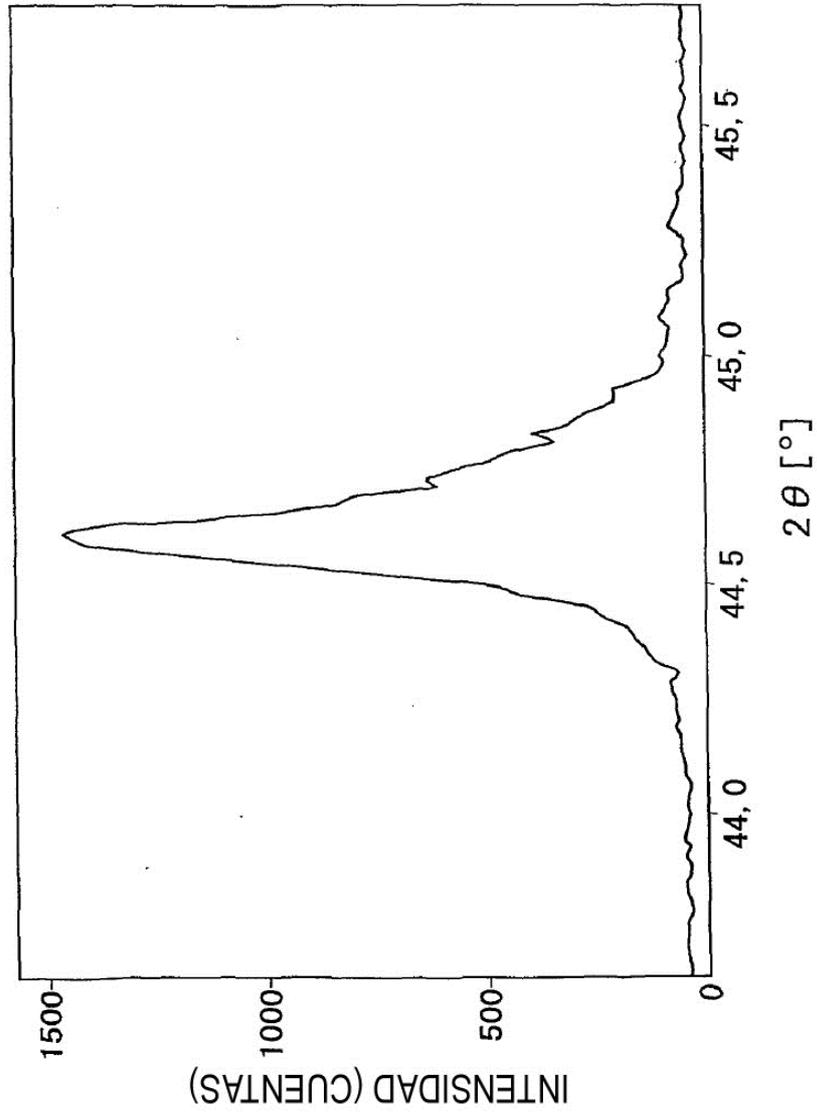


FIG. 11

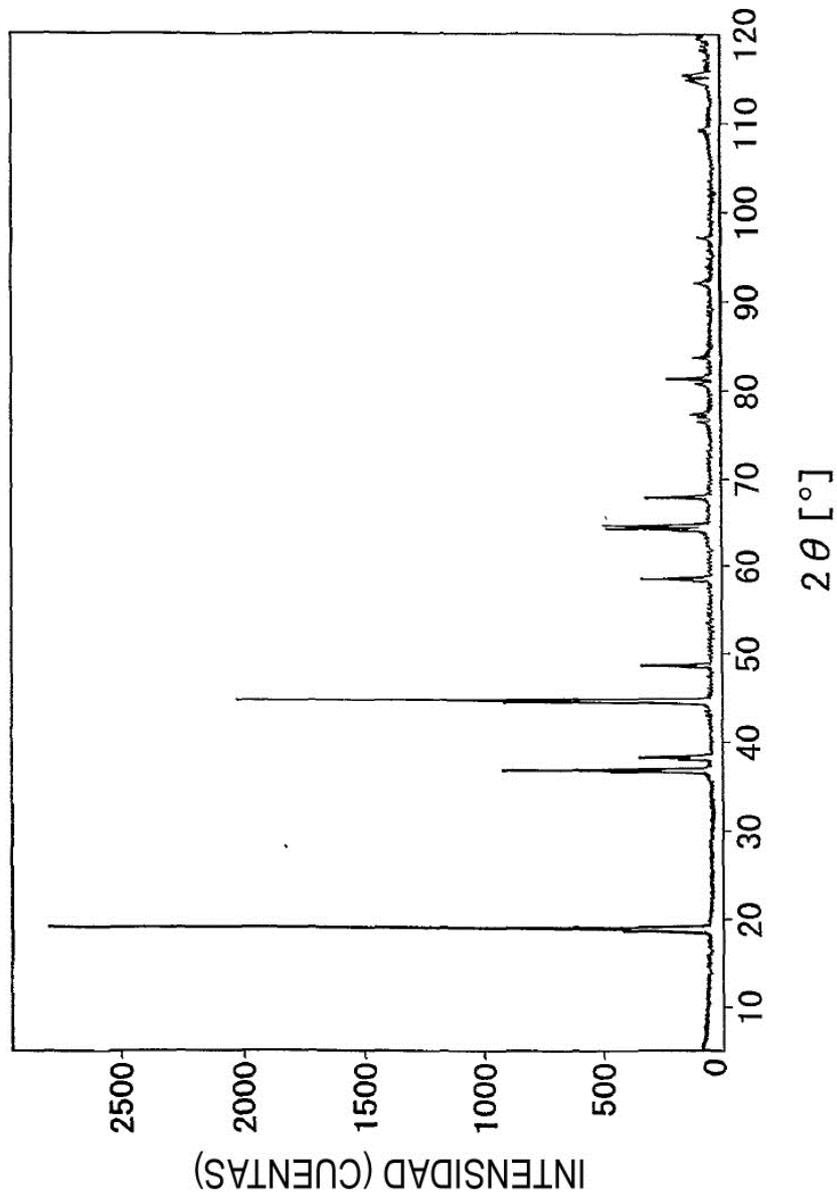


FIG. 12

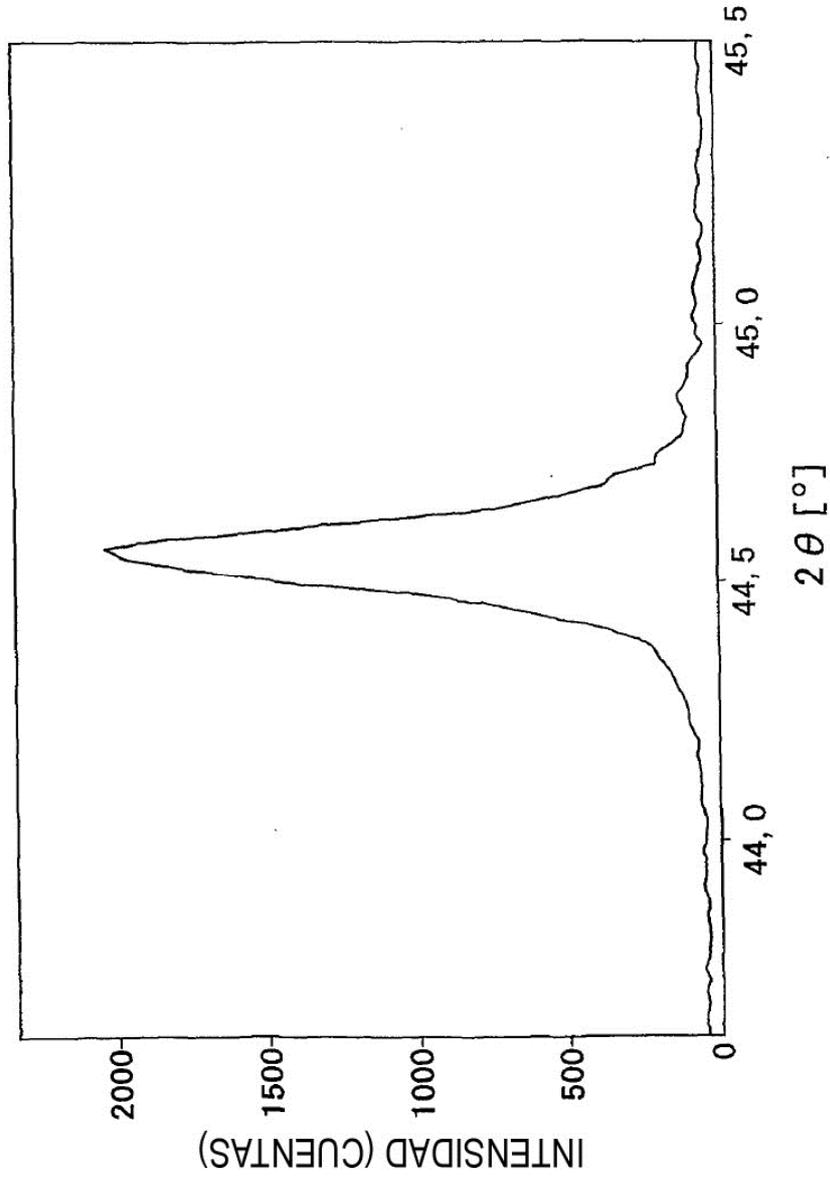


FIG. 13

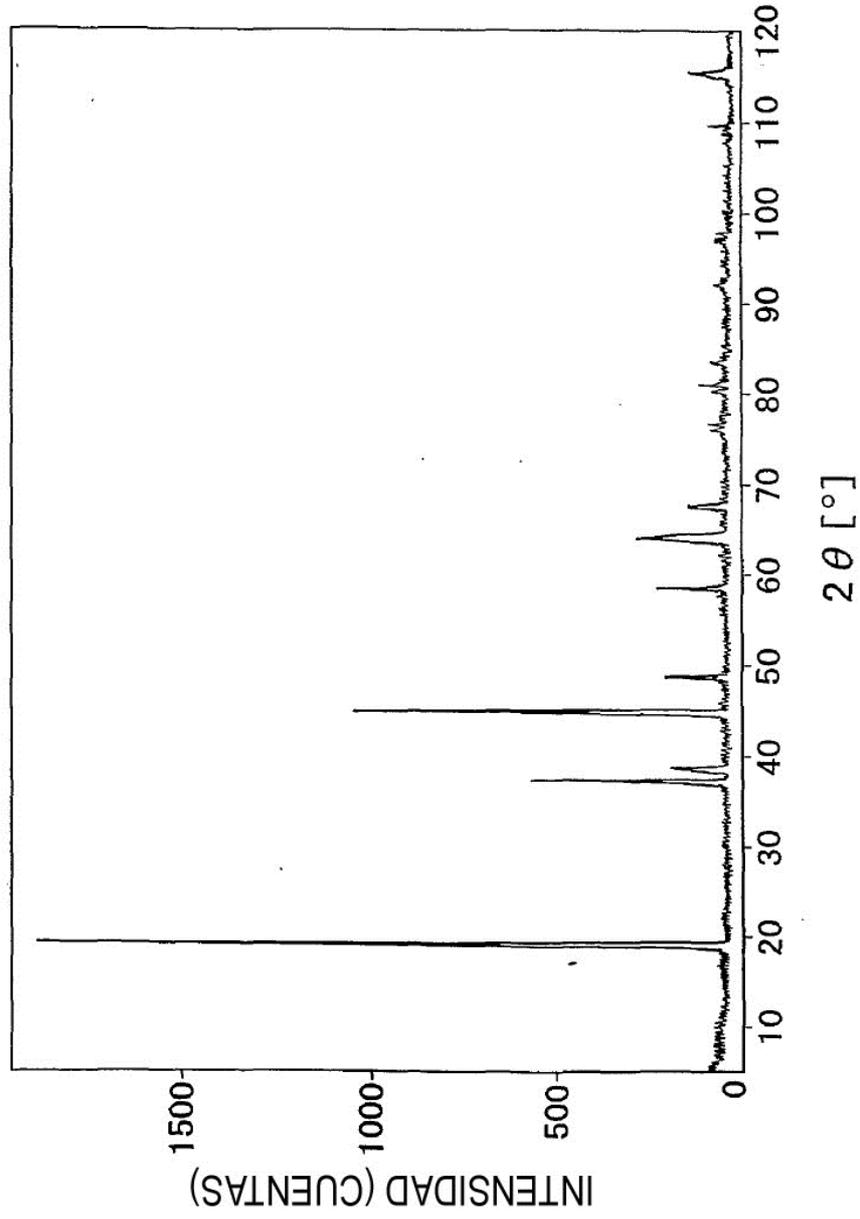


FIG. 14

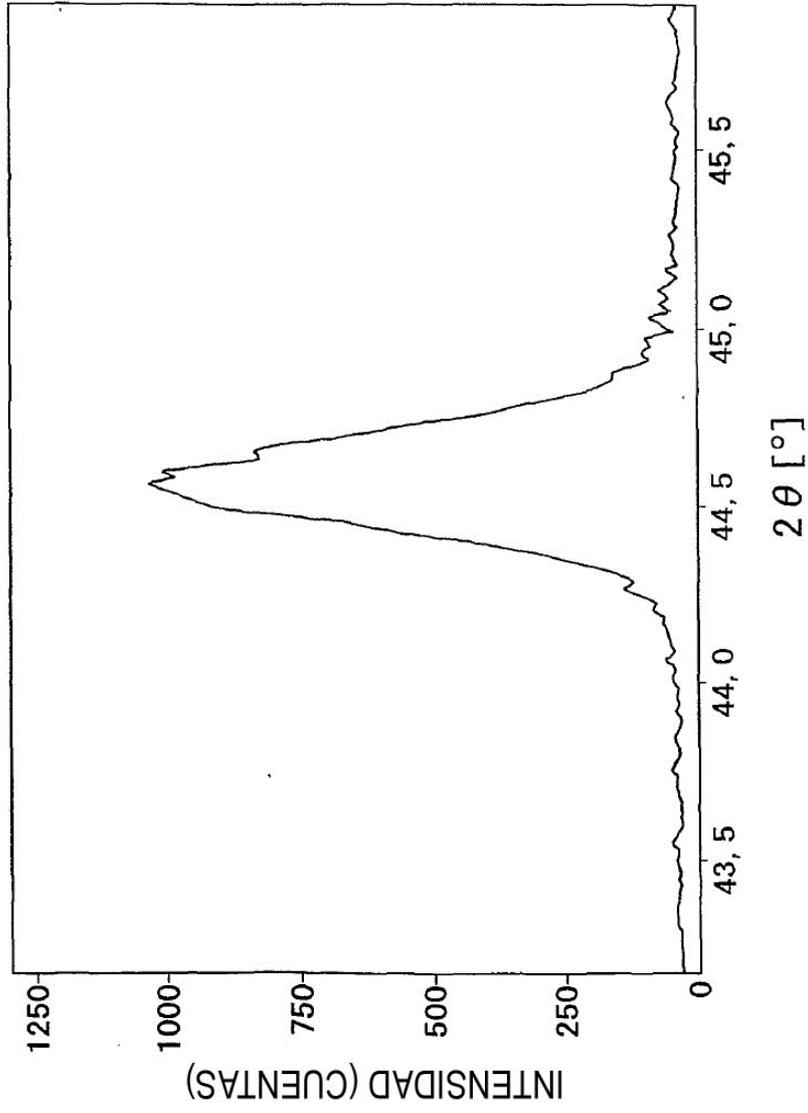


FIG. 15

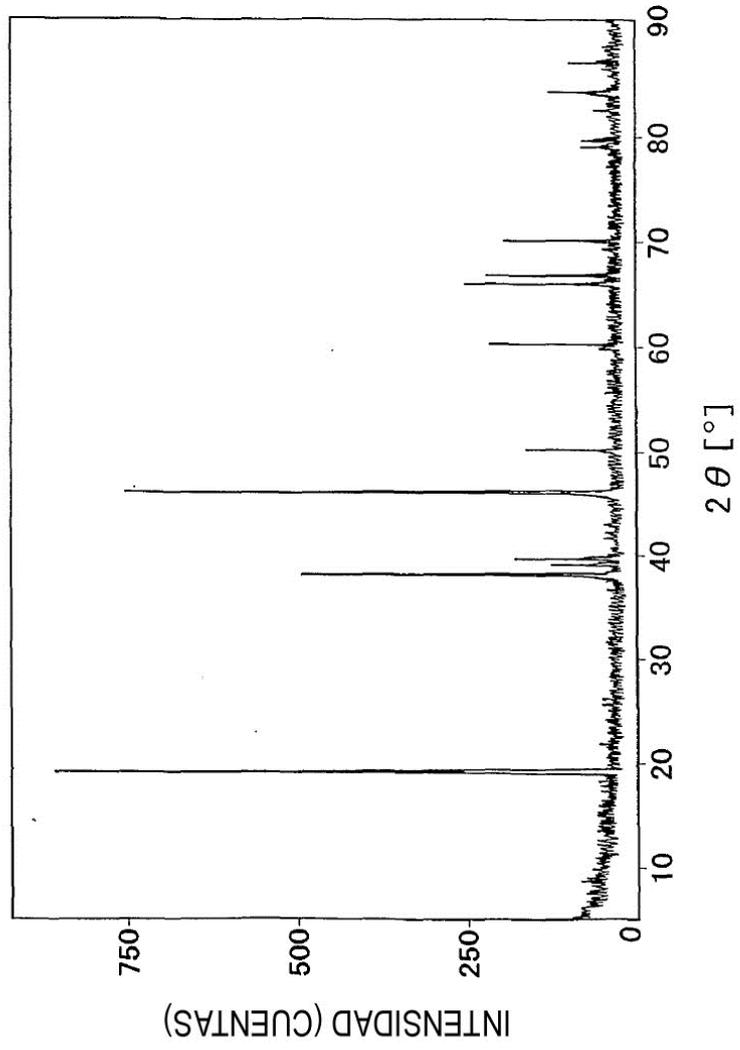


FIG. 16

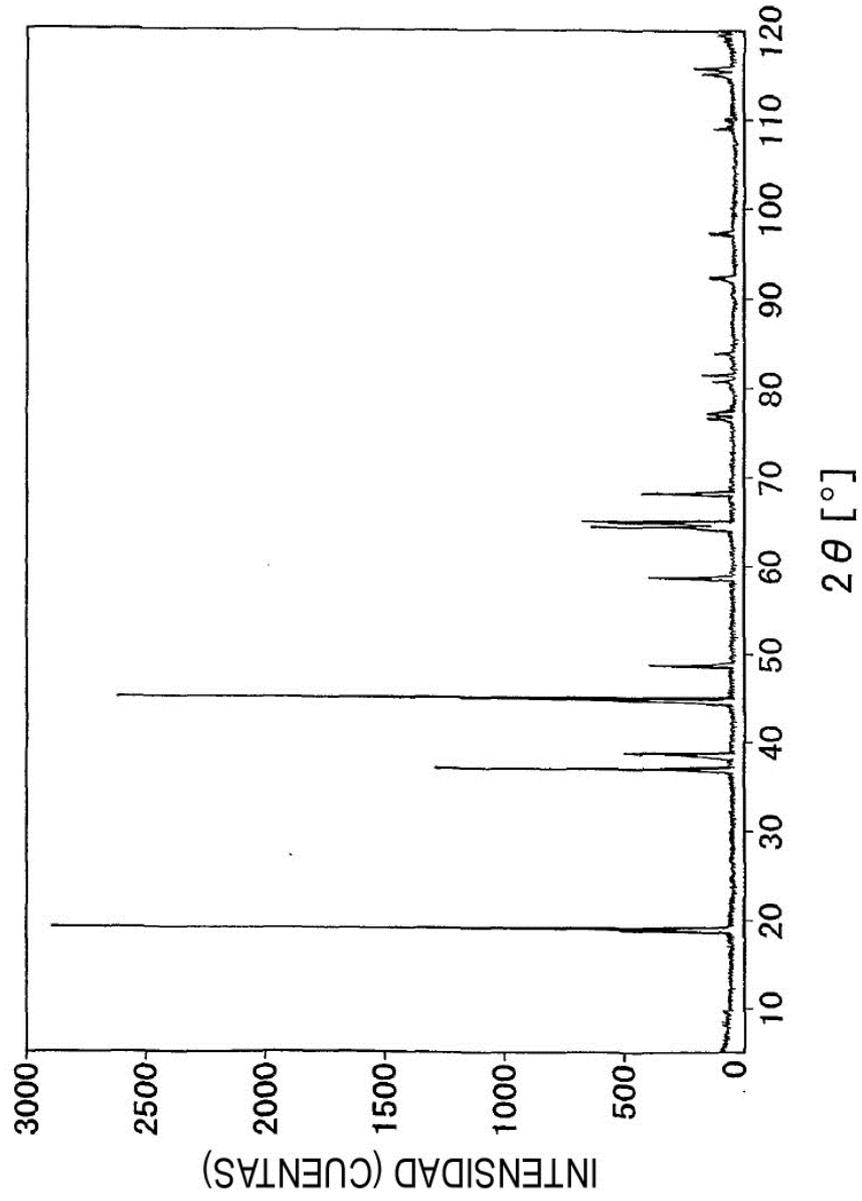


FIG. 17

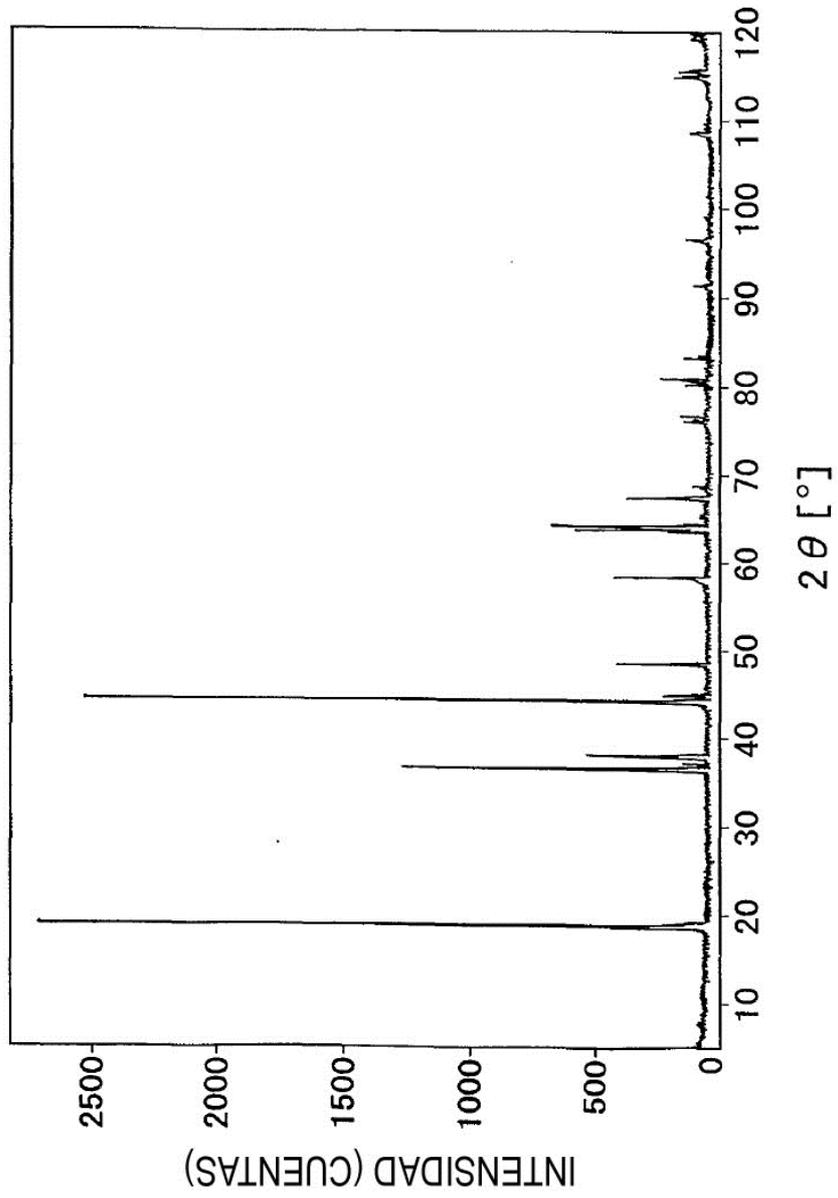


FIG. 18

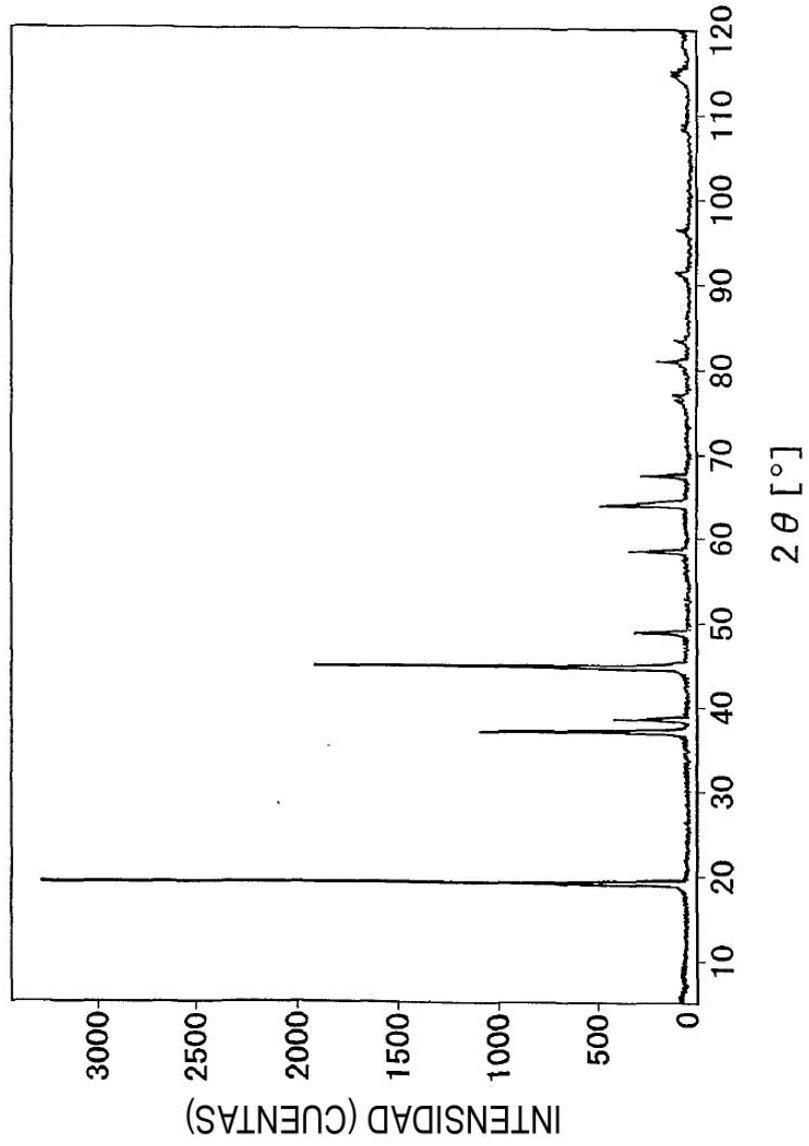


FIG. 19

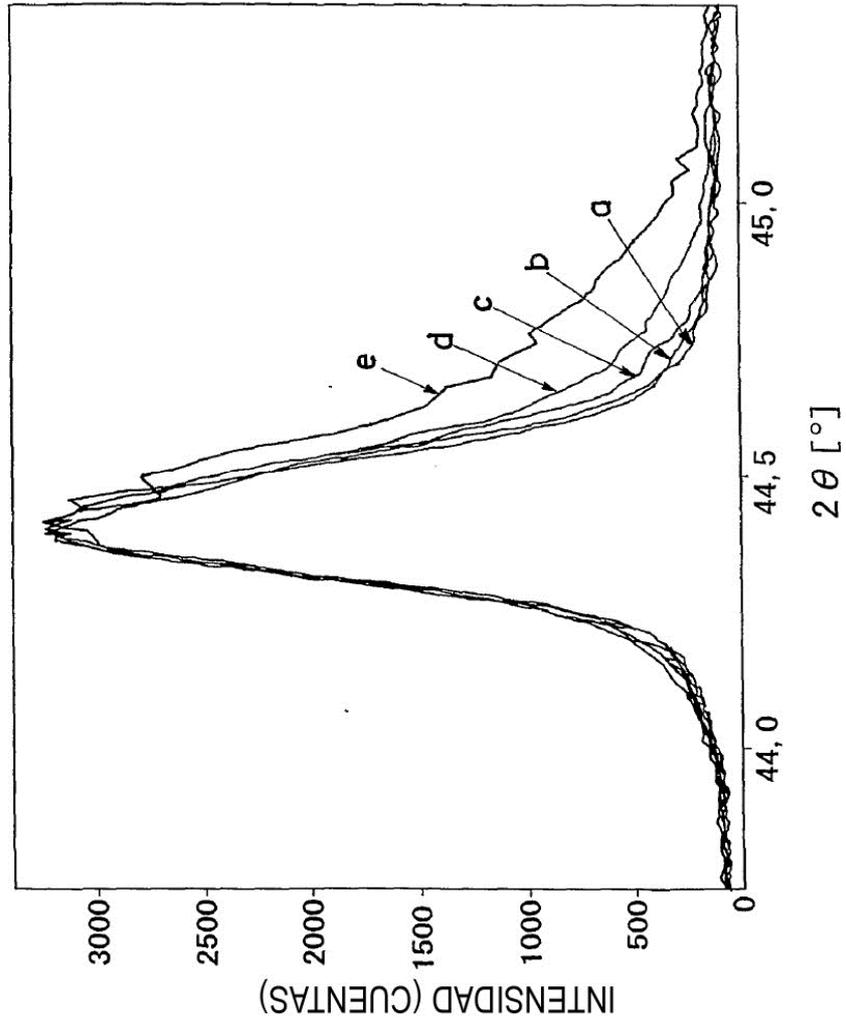


FIG. 20

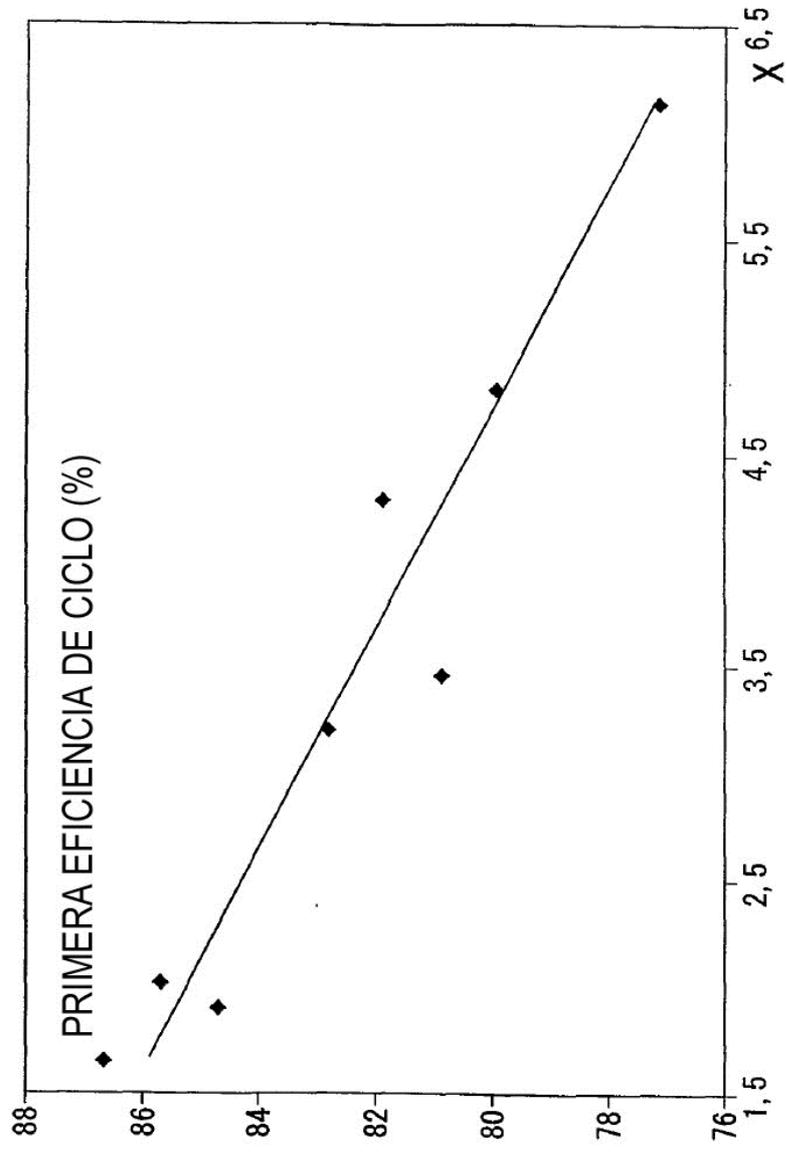


FIG. 21

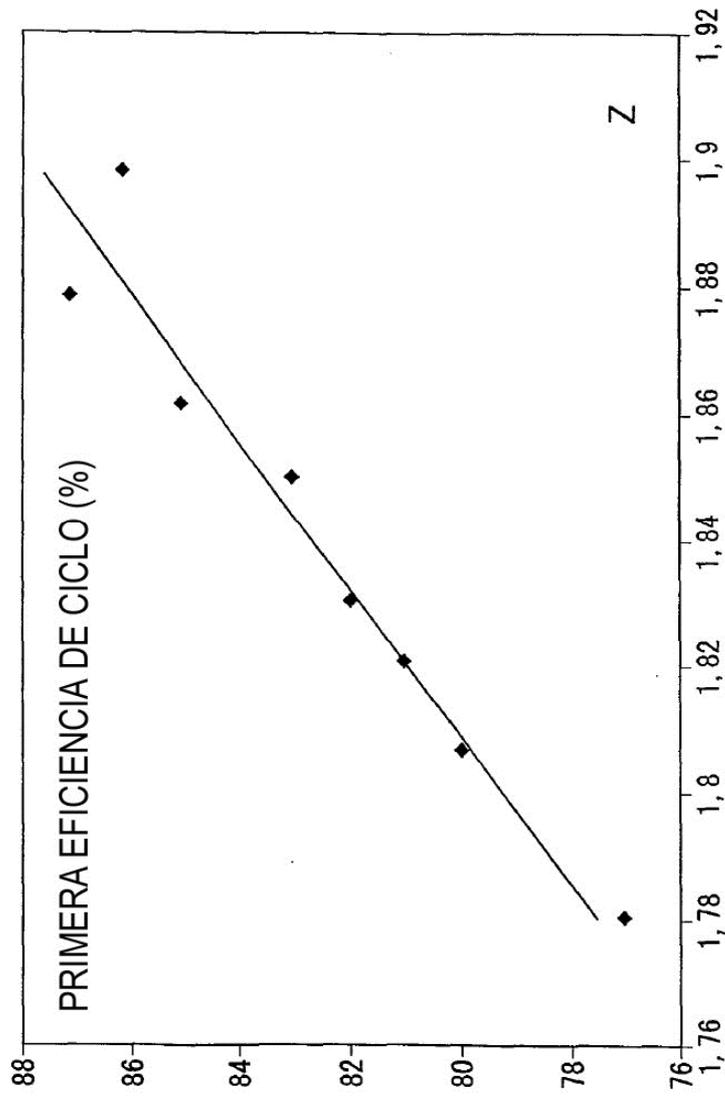


FIG. 22

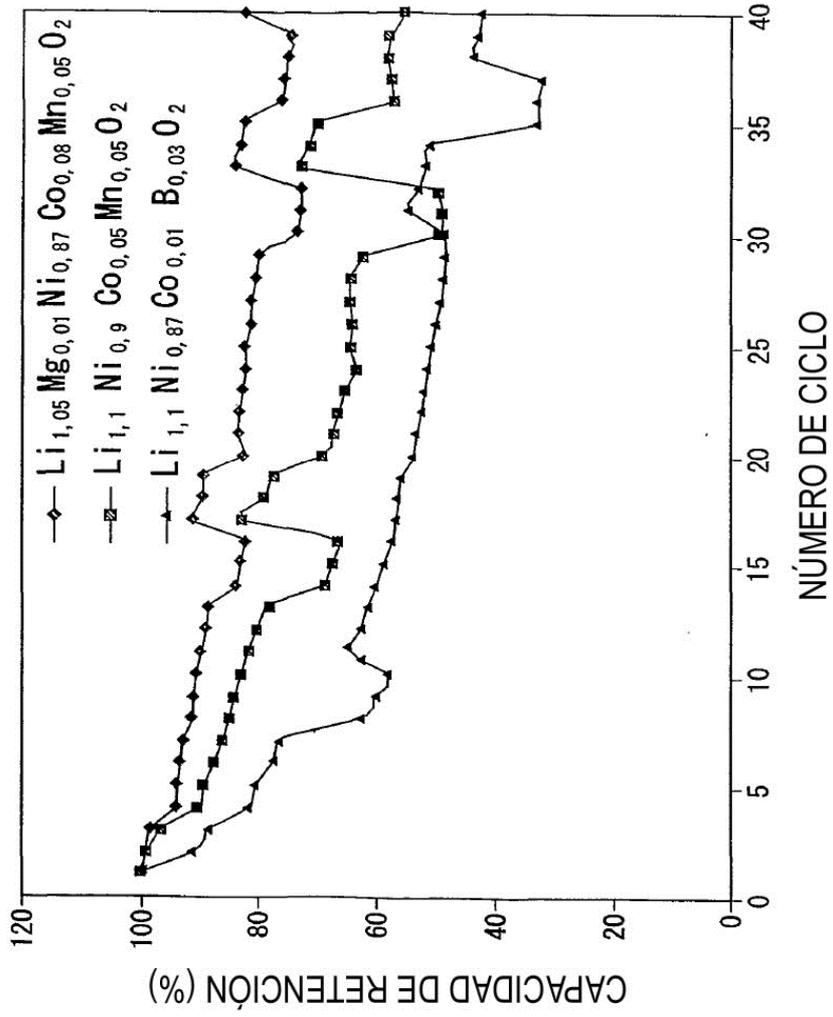


FIG. 23

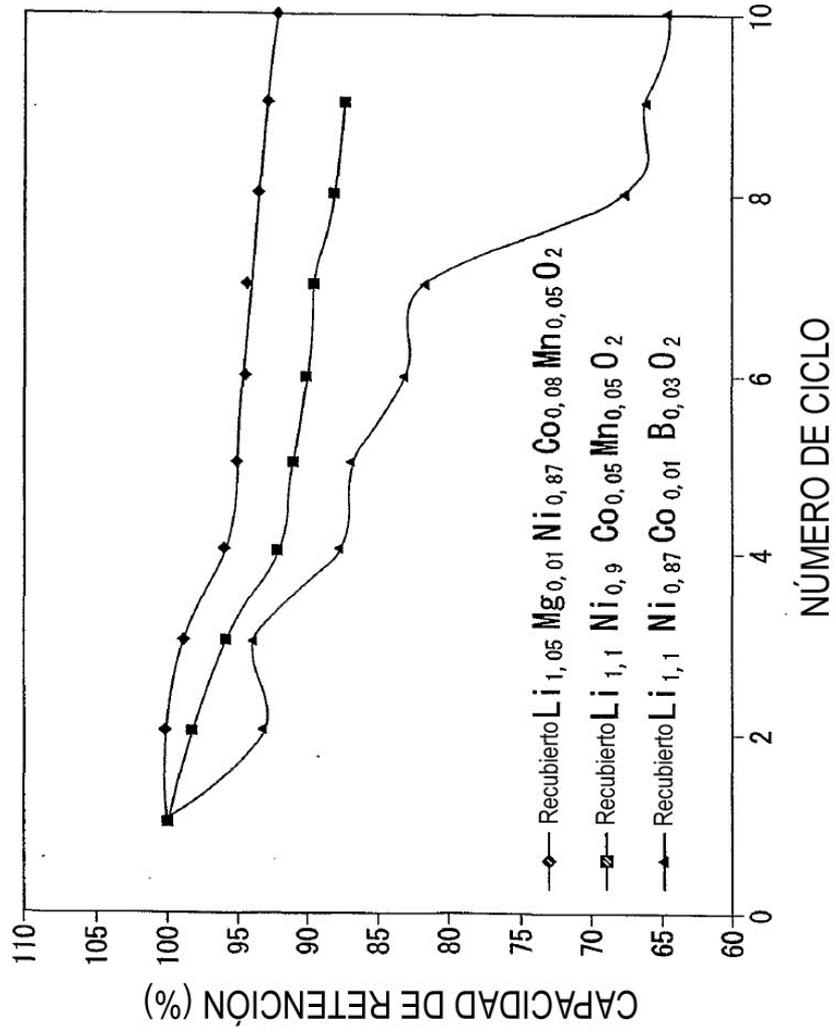


FIG. 24