

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 856**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2013** **E 13739252 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016** **EP 2872450**

54 Título: **Compuestos de níquelato dopados**

30 Prioridad:

10.07.2012 GB 201212261

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

17.08.2016

73 Titular/es:

**FARADION LIMITED (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 2 579 856 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 Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de niquelato dopados, su método de preparación, a nuevos electrodos que utilizan un material activo que comprende dichos compuestos de niquelato dopados, y al uso de estos electrodos, por ejemplo en un dispositivo de almacenamiento de energía.

10

Antecedentes de la invención

Las baterías de ion de sodio son análogas de muchas maneras a las baterías de ion de litio que son de uso habitual en la actualidad; ambas son baterías secundarias reutilizables que comprenden un ánodo (electrodo negativo), un cátodo (electrodo positivo) y un material de electrolito, ambas son capaces de almacenar energía, y ambas se cargan y descargan a través de un mecanismo de reacción similar. Cuando se carga una batería de ion de sodio (o de ion de litio), los iones Na^+ (o Li^+) se desintercalan del cátodo y se insertan en el ánodo. Mientras tanto, los electrones que equilibran la carga pasan desde el cátodo a través del circuito externo que contiene el cargador y al ánodo de la batería. Durante la descarga se produce el mismo proceso pero en la dirección opuesta.

La tecnología de batería de ion de litio ha disfrutado de gran atención en los últimos años y proporciona la batería portátil preferente para la mayoría de los dispositivos electrónicos en uso en la actualidad; sin embargo, el litio no es un metal barato en origen y se considera demasiado caro para su uso de dispositivos a gran escala. Por el contrario, la tecnología de batería de ion de sodio aún está en su relativa infancia pero se ve como ventajosa; el sodio es mucho más abundante que el litio y algunos investigadores predicen que este proporcionará una forma más barata y duradera de almacenar energía en el futuro, particularmente para aplicaciones a gran escala tales como almacenamiento de energía en la red eléctrica. No obstante, aún se ha de realizar un gran trabajo antes de que las baterías de ion de sodio sean una realidad comercial.

$\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ es un material de ion de Na conocido en el que el níquel está presente como Ni^{2+} mientras que el manganeso está presente como Mn^{4+} . El material se ordena con los átomos Na y Ni situados en sitios discretos dentro de la estructura. Los iones de níquel (Ni^{2+}) son un elemento redox que contribuye a la capacidad específica reversible y los iones de manganeso (Mn^{4+}) desempeñan el papel de estabilizador de la estructura. El compuesto $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ es análogo a $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ en que los iones Ni^{2+} proporcionan el centro redox activo y los iones Ti^{4+} están presentes para la estabilización de la estructura. Existe abundante bibliografía que describe la preparación de $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (y en menor grado $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$) como precursor para preparar $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mediante intercambio iónico $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ para aplicaciones de ion de Li. Un método de síntesis directo para preparar estos materiales de Li puede producir materiales desordenados indeseables, por ejemplo, como resultado de átomos de litio y níquel que comparten sitios estructurales. Sin embargo, estudios electroquímicos recientes informados por Komaba *et al.* Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 3859 describen el rendimiento de inserción de sodio de carbono duro y electrodos estratificados de $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ en soluciones de electrolito de carbonato de propileno. Los resultados obtenidos muestran que aunque $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ exhibe cierta capacidad de carga y descarga reversible, la capacidad del material se reduce en un 25 % o más, después de solo 40 ciclos.

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", ADV. FUNCT. MATER., vol. 21, 11 de agosto de 2011 (11-08-2011), páginas 3859-3867 desvelan que el litio de los materiales de niquelato activo para electrodos en baterías de ion de litio se pueden reemplazar por sodio.

El material activo del electrodo positivo para una batería de ion de litio desvelado en el documento de Patente EP2416411 es $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{M}_{1-y})\text{O}_z$, en la que M es uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en Mn, Co, Mg, Al, Ti, Cr, Fe, Cu y Zr, x está dentro del intervalo de 0,9-1,2, y está dentro del intervalo de 0,3-0,95 y z está dentro del intervalo de 1,8-2,4.

El documento de Patente US2012/070743 desvela 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 el que en la Fórmula 1, $0,95 \leq x \leq 1,05$, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p + q + r = 1$ y $0 < y \leq 2,025$.

El documento de Patente US2012/028128 desvela un material activo de cátodo $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_{f+[\text{sigma}]}$ en el que "a" es $1,01 \leq a \leq 1,05$.

El documento de Patente US2005/0130042 desvela $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

El documento de Patente US2002/142225 desvela composiciones de material activo positivo para una batería de litio recargable.

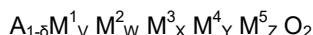
En el documento de Patente US2005/008563 se desvela un polvo de óxido compuesto con la composición $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e\text{O}_2$ (donde $0,05 \leq a \leq 1,20$, $0,25 \leq b \leq 0,93$, $0,05 \leq c \leq 0,35$, $0,01 \leq d \leq 0,35$, $0,01 \leq e \leq 0,15$, y $0,9 \leq b + c + d + e \leq 1,1$).

- 5 El documento de Patente US2009/290287 desvela $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ donde x e y son mayores que cero y menor es que 1.

10 En la actualidad se están emprendiendo trabajos para descubrir materiales electroquímicamente activos incluso más eficaces, que tengan mayor capacidad de carga, sean capaces de buen rendimiento de ciclo, altamente estables, y de baja toxicidad y alta pureza. Por supuesto, para conseguir éxito comercial, los materiales de cátodo también se deben producir de forma fácil y asequible. Esta larga lista de requisitos es difícil de satisfacer pero se entiende en la bibliografía que los materiales activos que tienen la mayor probabilidad de éxito son aquellos con tamaño de partícula pequeño y distribución de tamaño reducida, con un grado óptimo de cristalinidad, una elevada área superficial específica, y con morfología uniforme. El presente Solicitante también ha llevado a cabo en la actualidad 15 trabajos que demuestran que la actividad electroquímica se optimiza adicionalmente cuando el material activo incluye constituyentes metálicos con ciertos estados de oxidación definidos. Además, el Solicitante ha identificado materiales activos con una estructura cristalina específica que son especialmente activos.

20 La presente invención tiene como objetivo proporcionar nuevos compuestos. Además la presente invención tiene como objetivo proporcionar un electrodo rentable que contenga un material activo que sea sencillo de fabricar y fácil de manipular y almacenar. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un electrodo que tenga una alta capacidad de descarga específica inicial y que sea capaz de recargarse múltiples veces sin pérdida significativa de capacidad de carga.

25 Por lo tanto, el primer aspecto de la presente invención proporcionar compuestos de fórmula:



30 en la que

A es uno o más metales alcalinos que comprenden sodio y/o potasio, solos o en una mezcla con litio como constituyente minoritario;

M^1 es níquel en estado de oxidación +2

35 M^2 comprende un metal en estado de oxidación +4 seleccionado entre uno o más de manganeso, titanio y circonio;

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

M^4 comprende un metal en estado de oxidación +4, seleccionado entre uno o más de titanio, manganeso y circonio;

M^5 comprende un metal en estado de oxidación +3, seleccionado entre uno o más de aluminio, hierro, cobalto, molibdeno, cromo, vanadio, escandio e itrio;

40 en la que

$$0 \leq \delta \leq 0,1$$

V está en el intervalo $0 < V < 0,5$;

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

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

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

Z es ≥ 0 ;

y en la que además $V + W + X + Y + Z = 1$.

50 Preferentemente, la presente invención proporciona un compuesto de la fórmula anterior en la que V está en el intervalo $0,1 \leq V \leq 0,45$; w está en el intervalo $0 < W \leq 0,5$; x está en el intervalo $0 \leq X < 0,5$; Y está en el intervalo $0 \leq Y < 0,5$; Z es ≥ 0 ; y en la que $V + W + X + Y + Z = 1$.

55 Más preferentemente, la presente invención proporciona un compuesto de la fórmula anterior en la que V está en el intervalo $0,3 \leq V \leq 0,45$; W está en el intervalo $0,1 \leq W \leq 0,5$; X está en el intervalo $0,05 \leq X < 0,45$; Y está en el intervalo $0 \leq Y \leq 0,45$; Z es ≥ 0 ; y en la que $V + W + X + Y + Z = 1$.

60 En compuestos particularmente preferentes de la fórmula anterior, V está en el intervalo $0,3 \leq V < 0,45$; W está en el intervalo $0 < W \leq 0,5$; X está en el intervalo $0 \leq X \leq 0,3$; Y está en el intervalo $0 \leq Y \leq 0,4$; y Z está en el intervalo $0 \leq Z \leq 0,5$.

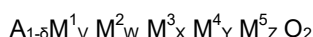
Los compuestos de la fórmula anterior en los que $\delta = 0,05$, son altamente beneficiosos.

En compuestos aún más preferentes de la presente invención $\text{M}^2 \neq \text{M}^4$.

65 Es particularmente ventajoso que $V + W + Y < 0,9$ en los compuestos de la presente invención.

El presente Solicitante ha descubierto que no solo son los estados de oxidación de los constituyentes metálicos de los compuestos de la presente invención una característica crítica para la producción de compuestos altamente activos electroquímicamente sino que también ha confirmado que tener constituyentes metálicos con estos estados de oxidación particulares determinará la estructura cristalina global del compuesto. Se conoce que existen diversas formas estructurales estratificadas posibles que los metales alcalinos/metales/óxidos pueden adoptar, incluyendo O3, P3 y P2. El Solicitante ha mostrado que los estados de oxidación de los constituyentes metálicos hacen que se adopte una estructura particular y en particular ha determinado que los compuestos de metal alcalino/metal/óxido con un metal en estado de oxidación +4 con un contenido de sodio cercano al 1, adoptarán una estructura cristalina O3. Además, el Solicitante ha demostrado que los metales alcalinos/metales/óxidos con el metal en estado de oxidación +4 y con una estructura cristalina O3 exhibirán una actividad electroquímica mucho mayor que los compuestos similares que no contengan un metal en estado de oxidación +4. El Solicitante también ha observado que los materiales sin un metal en estado de oxidación +4, tienen por lo general una estructura cristalina P2, y de ese modo parece existir una correlación muy fuerte entre la estructura cristalina, el estado de oxidación y la actividad electroquímica.

Por lo tanto, la presente invención proporciona compuestos preferentes de fórmula:



en una forma estructural estratificada O3 en la que

A es uno o más metales alcalinos que comprenden sodio y/o potasio solos o en una mezcla con litio como constituyente minoritario;

M¹ es níquel;

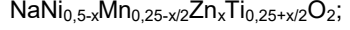
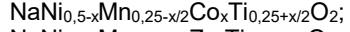
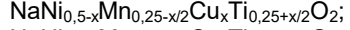
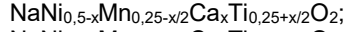
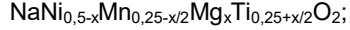
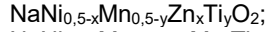
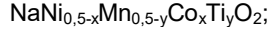
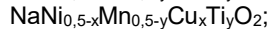
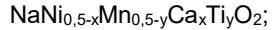
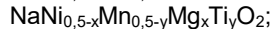
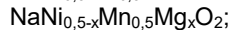
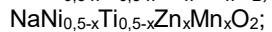
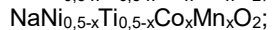
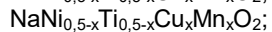
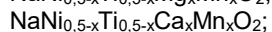
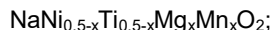
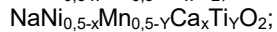
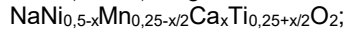
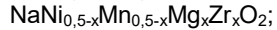
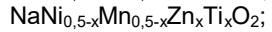
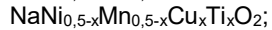
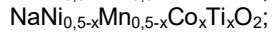
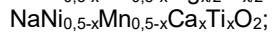
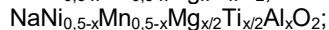
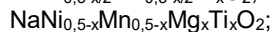
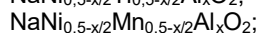
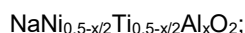
M² comprende un metal seleccionado entre uno o más de manganeso, titanio y circonio;

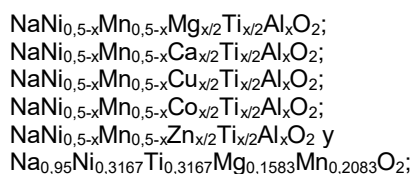
M³ comprende un metal seleccionado entre uno o más de magnesio, calcio, cobre, cinc y cobalto;

M⁴ comprende un metal seleccionado entre uno o más de titanio, manganeso y circonio;

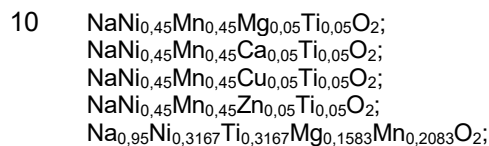
M⁵ comprende un metal seleccionado entre uno o más de aluminio, hierro, cobalto, molibdeno, cromo, vanadio, escandio e itrio.

Los compuestos especialmente preferentes de la presente invención incluyen:

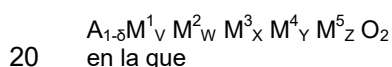




Además, los compuestos extremadamente preferentes de la presente invención incluyen:



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



A es uno o más metales alcalinos que comprenden sodio y/o potasio solos o en una mezcla con litio como constituyente minoritario;

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

M^2 comprende un metal en estado de oxidación +4 seleccionado entre uno o más de manganeso, titanio y circonio;

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

M^4 comprende un metal en estado de oxidación +4, seleccionado entre uno o más de titanio, manganeso y circonio;

M^5 comprende un metal en estado de oxidación +3, seleccionado entre uno o más de aluminio, hierro, cobalto, molibdeno, cromo, vanadio, escandio e itrio;

en la que

$$0 \leq \delta \leq 0,1$$

V está en el intervalo $0 < V < 0,5$;

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

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

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

Z es ≥ 0 ;

y en la que además $V + W + X + Y + Z = 1$.

Preferentemente, el electrodo de la presente invención comprende un compuesto activo de la fórmula anterior, en la que V está en el intervalo $0,1 \leq V \leq 0,45$; w está en el intervalo $0 < W \leq 0,5$; x está en el intervalo $0 \leq X < 0,5$; Y está en el intervalo $0 \leq Y < 0,5$; Z es ≥ 0 ; y en la que $V + W + X + Y + Z = 1$.

Más preferentemente, el electrodo de la presente invención comprende un compuesto activo de la fórmula anterior, en la que V está en el intervalo $0,3 \leq V \leq 0,45$; W está en el intervalo $0,1 \leq W \leq 0,5$; X está en el intervalo $0,05 \leq X < 0,45$; Y está en el intervalo $0 \leq Y \leq 0,45$; Z es ≥ 0 ; y en la que $V + W + X + Y + Z = 1$.

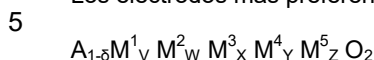
Los electrodos particularmente preferentes de la presente invención comprenden un compuesto activo de la fórmula anterior, en la que V está en el intervalo $0,3 \leq V < 0,45$; W está en el intervalo $0 < W \leq 0,5$; X está en el intervalo $0 \leq X \leq 0,3$; Y está en el intervalo $0 \leq Y \leq 0,4$; y Z está en el intervalo $0 \leq Z \leq 0,5$.

El Solicitante ha observado que si está presente NiO como fase de impureza de las muestras de los compuestos activos, entonces esto tiene un efecto perjudicial en el rendimiento electroquímico. NiO se puede formar durante el proceso de carga del electrodo; en ese momento se puede oxidar Ni^{2+} , consumiendo energía que normalmente se usaría para cargar el material activo. Esto no solo es una reacción irreversible, sino que también tiene un efecto perjudicial en el rendimiento de ciclo, dando como resultado una caída en la capacidad tras el ciclo electroquímico. Se descubre que la formación de NiO mediante esta ruta se minimiza por reducción de la cantidad de metal alcalino en el compuesto activo y es el fin para los compuestos de la presente invención que tengan menos de 1 unidad de metal alcalino. Sin embargo, es importante mantener suficiente metal alcalino en el compuesto para asegurar que adopte una estructura cristalina favorable tal como una estructura de tipo O3.

Los electrodos que comprenden compuestos activos de la fórmula anterior en la que $\delta = 0,05$, son altamente beneficiosos.

Los electrodos aún más preferentes de la presente invención comprenden un compuesto activo como se ha descrito anteriormente en el que $M^2 \neq M^4$.

Los electrodos más preferentes de la presente invención comprende compuestos de fórmula:



en una forma estructural estratificada 03 en la que

10 A es uno o más metales alcalinos que comprenden sodio y/o potasio solos o en una mezcla con litio como constituyente minoritario;

M^1 es níquel;

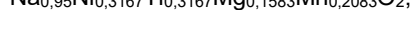
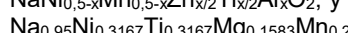
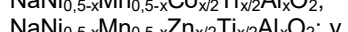
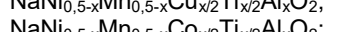
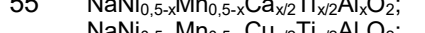
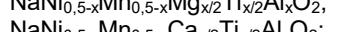
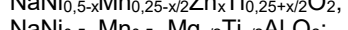
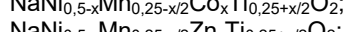
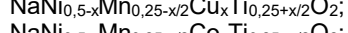
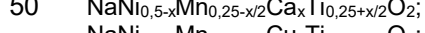
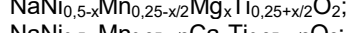
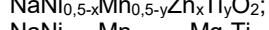
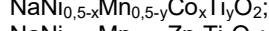
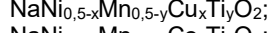
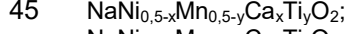
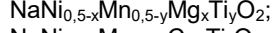
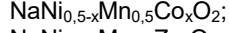
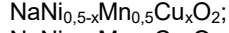
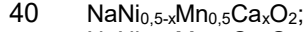
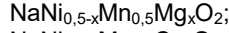
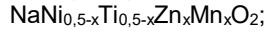
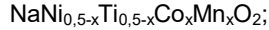
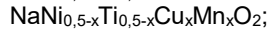
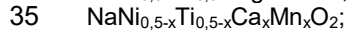
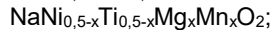
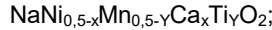
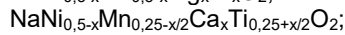
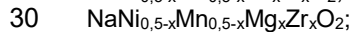
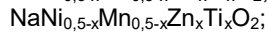
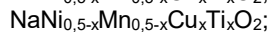
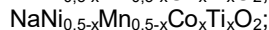
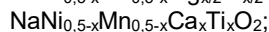
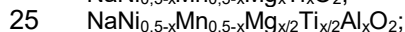
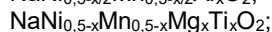
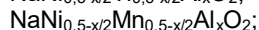
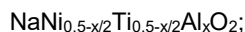
M^2 comprende un metal seleccionado entre uno o más de manganeso, titanio y circonio;

M^3 comprende un metal seleccionado entre uno o más de magnesio, calcio, cobre, cinc y cobalto;

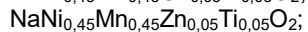
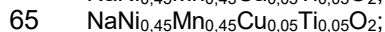
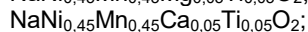
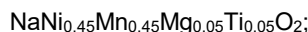
15 M^4 comprende un metal seleccionado entre uno o más de titanio, manganeso y circonio;

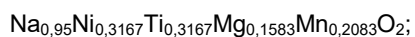
M^5 comprende un metal seleccionado entre uno o más de aluminio, hierro, cobalto, molibdeno, cromo, vanadio, escandio e itrio.

20 Los electrodos especialmente preferentes de la presente invención comprenden compuestos activos seleccionados entre uno o más de:



60 Los electrodos extremadamente preferentes comprenden compuestos activos seleccionados entre uno o más de:





Los electrodos de acuerdo con la presente invención son adecuados para su uso en numerosas aplicaciones diferentes, por ejemplo dispositivos de almacenamiento de energía, baterías recargables, dispositivos electroquímicos y dispositivos electrocrómicos.

De forma ventajosa, los electrodos de acuerdo con la invención se usan junto con un contraelectrodo y uno o más materiales de electrolito. Los materiales de electrolito pueden ser cualquier material convencional o conocido y pueden comprender un electrolito o electrolitos acuosos o un electrolito o electrolitos no acuosos o mezclas de los mismos.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo de almacenamiento de energía que utiliza un electrodo que comprende los materiales activos descritos anteriormente, y particularmente un dispositivo de almacenamiento de energía para su uso como una o más de las siguientes: una celda de ion de sodio y/o potasio; una celda de metal de sodio y/o potasio; un ion de sodio y/o potasio de electrolito no acuoso; una celda de ion de sodio y/o potasio de electrolito acuoso. En cada caso, también puede estar presente litio como constituyente minoritario.

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

Un cuarto aspecto de la presente invención proporciona un método particularmente ventajoso para la preparación de los compuestos descritos anteriormente que comprenden las etapas de:

a) mezclar los materiales de partida conjuntamente, preferentemente mezclar íntimamente los materiales de partida íntimamente y además comprimir preferentemente los materiales de partida mezclados en un microgránulo;

b) calentar los materiales de partida mezclados en un horno a una temperatura entre 400 °C y 1500 °C, preferentemente a una temperatura entre 500 °C y 1200 °C, durante entre 2 y 20 horas; y

c) dejar que se enfríe el producto de reacción.

Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de aire ambiente, y alternativamente en una atmósfera de gas inerte.

Breve descripción de las figuras

La presente invención se describirá a continuación por referencia a las siguientes figuras en las que:

La Figura 1(A) muestra el Perfil de Tensión de Descarga de tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para el material de cátodo de la técnica anterior, $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 1;

la FIGURA 1(B) muestra el Perfil de Tensión de Descarga de tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 2;

la FIGURA 1(C) muestra el Perfil de Tensión de Descarga de tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 3;

la FIGURA 1(D) muestra el Perfil de Tensión de Descarga de tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 4;

la FIGURA 1(E) muestra el Perfil de Tensión de Descarga de tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 5;

la FIGURA 2(A) muestra los Perfiles de Capacidad Diferencial de tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para el material de cátodo de la técnica anterior $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 1;

la FIGURA 2(B) muestra los Perfiles de Capacidad Diferencial de tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 2;

- la FIGURA 2(C) muestra los Perfiles de Capacidad Diferencial de tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 3;
- 5 la FIGURA 2(D) muestra los Perfiles de Capacidad Diferencial de tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 4;
- 10 la FIGURA 2(E) muestra los Perfiles de Capacidad Diferencial de tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 5;
- 15 la FIGURA 3(A) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Especifica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para el material de cátodo de la técnica anterior $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 1;
- 20 la FIGURA 3(B) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Especifica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$, de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 2;
- 25 la FIGURA 3(C) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Especifica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$, de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 3;
- 30 la FIGURA 3(D) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Especifica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$, de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 4;
- 35 la FIGURA 3(E) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Especifica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$, de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 5;
- 40 la FIGURA 4 muestra la Vida de Ciclo (Capacidad Especifica del Cátodo [mAh/g] frente al Número de Ciclo) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$;
- 45 la FIGURA 5(A) muestra los Perfiles de Tensión de Descarga de Tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Especifica del Cátodo [mAh/g]) para el material de cátodo de la técnica anterior $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 6;
- 50 la FIGURA 5(B) muestra los Perfiles de Tensión de Descarga de Tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Especifica del Cátodo [mAh/g]) para el material de cátodo, $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,50}\text{Mg}_{0,10}\text{O}_2$, de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 7;
- 55 la FIGURA 5(C) muestra los Perfiles de Tensión de Descarga de Tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Especifica del Cátodo [mAh/g]) para el material de cátodo de la técnica anterior $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 8;
- 60 la FIGURA 6(A) muestra los Perfiles Diferenciales de Capacidad de Tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para el material de cátodo de la técnica anterior $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 6;
- 65 la FIGURA 6(B) muestra los Perfiles Diferenciales de Capacidad de Tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,50}\text{Mg}_{0,10}\text{O}_2$, de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 7;
- la FIGURA 6(C) muestra los Perfiles Diferenciales de Capacidad de Tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_2$, de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 8;
- la FIGURA 7(A) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Especifica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para el material de cátodo de la técnica anterior $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 6;
- la FIGURA 7(B) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Especifica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,50}\text{Mg}_{0,10}\text{O}_2$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 7;

- la FIGURA 7(C) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_2$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 8;
- 5 la FIGURA 8(A) muestra el Perfil de Tensión de Descarga de Tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,4}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$;
- la FIGURA 8(B) muestra los Perfiles Diferenciales de Capacidad de Tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,4}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$;
- 10 la FIGURA 8(C) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,4}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$;
- 15 la FIGURA 9(A) muestra el Perfil de Tensión de Descarga de Tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$;
- la FIGURA 9(B) muestra los Perfiles Diferenciales de Capacidad de Tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$;
- 20 la FIGURA 9(C) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$;
- 25 la FIGURA 10(A) muestra el Perfil de Tensión de Descarga de Tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Ca}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$;
- la FIGURA 10(B) muestra los Perfiles Diferenciales de Capacidad de Tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Ca}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$;
- 30 la FIGURA 10(C) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Ca}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$;
- 35 la FIGURA 11(A) muestra el Perfil de Tensión de Descarga de Tercer Ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Zn}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$;
- la FIGURA 11(B) muestra los Perfiles Diferenciales de Capacidad de Tercer Ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Zn}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$;
- 40 la FIGURA 11(C) muestra los Perfiles de Tensión de Carga-Descarga para los 4 primeros ciclos (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para una Celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Zn}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$;
- 45 la FIGURA 12(A) es un XRD de $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 2;
- la FIGURA 12(B) es un XRD de $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 3;
- 50 la FIGURA 12(C) es un XRD de $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 4;
- la FIGURA 12(D) es un XRD de $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$ de acuerdo con la presente invención y preparado de acuerdo con el Ejemplo 5;
- 55 la FIGURA 12(E) es un XRD de $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,4}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$ preparado de acuerdo con el Ejemplo 9;
- la FIGURA 12(F) es un XRD de $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 10;
- 60 la FIGURA 12(G) es un XRD de $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Zn}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 12;
- la FIGURA 13(A) es un XRD de $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_{2,05}$, preparado de acuerdo con el Ejemplo comparativo 13.
- 65 La FIGURA 13(B) muestra los datos de ciclo de corriente constante (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para los 4 primeros ciclos del material comparativo

Na_{0,7}MnO_{2,05} (X1386) de material de cátodo activo (estructura P2) en una celda de ion de Na donde se acopla a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J) de capacidad equilibrada.

5 La FIGURA 14(A) es un XRD de Na_{0,95}Ni_{0,3167}Ti_{0,3167}Mg_{0,1583}Mn_{0,2083}O₂ preparado de acuerdo con el Ejemplo 14.

La FIGURA 14(B) muestra los datos de ciclo de corriente constante (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para los 4 primeros ciclos del material activo (X1380) Na_{0,95}Ni_{0,3167}Mn_{0,3167}Mg_{0,1583}Ti_{0,2083}O₂ en una celda de ion de Na donde se acopla a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J) de capacidad equilibrada.

10 Descripción detallada

Los materiales de acuerdo con la presente invención se preparan usando el siguiente método genérico:

15 Método de síntesis genérico:

Se mezclan íntimamente cantidades estequiométricas de los materiales precursores conjuntamente y se comprimen en un microgránulo. La mezcla resultante se calienta a continuación en un horno de tubo o un horno de cámara usando una atmósfera de aire ambiente, o una atmósfera de flujo inerte (por ejemplo, argón o nitrógeno), con una temperatura de horno entre 400 °C y 1500 °C hasta que se forma el producto de reacción; para algunos materiales se usa una etapa individual de calentamiento y para otros (como se indica posteriormente en la Tabla 1) se usa más de una etapa de calentamiento. Cuando se enfría, el producto de reacción se retira del horno y se muele en un polvo.

25 Usando el método anterior, se prepararon los materiales activos, Ejemplos 1 a 14, que se resumen a continuación en la Tabla 1:

TABLA 1

EJEMPLO	COMPUESTO OBJETIVO	MATERIALES DE PARTIDA	CONDICIONES DEL HORNO
1	NaNi _{0,5} Mn _{0,5} O ₂ Técnica anterior	Na ₂ CO ₃ , NiCO ₃ . MnO ₂	1) Aire/700 °C, tiempo de permanencia de 8 horas. 2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
2	NaNi _{0,45} Mn _{0,45} Mg _{0,05} Ti _{0,05} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃ Mg(OH) ₂ MnO ₂ TiO ₂	1) Aire/800 °C, tiempo de permanencia de 8 horas. 2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
3	NaNi _{0,40} Mn _{0,40} Mg _{0,10} Ti _{0,10} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃ Mg(OH) ₂ MnO ₂ TiO ₂	1) Aire/800 °C, tiempo de permanencia de 8 horas. 2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
4	NaNi _{0,35} Mn _{0,35} Mg _{0,15} Ti _{0,15} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃ MnO ₂ Mg(OH) ₂ TiO ₂	1) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas. 2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
5	NaNi _{0,30} Mn _{0,30} Mg _{0,20} Ti _{0,20} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃ MnO ₂ Mg(OH) ₂ TiO ₂	1) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas 2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
6	NaNi _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃	1) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas

EJEMPLO	COMPUESTO OBJETIVO	MATERIALES DE PARTIDA	CONDICIONES DEL HORNO
	Técnica anterior	TiO ₂	2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
7	NaNi _{0,40} Ti _{0,50} Mg _{0,10} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃ , TiO ₂ , Mg(OH) ₂	1) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas 2) /900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
8	NaNi _{0,40} Ti _{0,40} Mg _{0,10} Mn _{0,10} O ₂	Na ₂ CO ₃ , NiCO ₃ , TiO ₂ , Mg(OH) ₂ , MnO ₂	1) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas 2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
9	NaNi _{0,40} Mn _{0,40} Mg _{0,05} Ti _{0,05} Al _{0,1} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃ Mg(OH) ₂ MnO ₂ TiO ₂ Al(OH) ₃	1) Aire/800 °C, tiempo de permanencia de 8 horas 2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
10	NaNi _{0,45} Mn _{0,45} Cu _{0,05} Ti _{0,05} O ₂	Na ₂ CO ₃ , NiCO ₃ , MnO ₂ CuO TiO ₂	1) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas 2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
11	NaNi _{0,40} Mn _{0,40} Ca _{0,10} Ti _{0,10} O ₂	Na ₂ CO ₃ , NiCO ₃ , MnO ₂ CaCO ₃ TiO ₂	1) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas 2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas. 3) Aire/950 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
12	NaNi _{0,40} Mn _{0,40} Zn _{0,10} Ti _{0,10} O ₂	Na ₂ CO ₃ NiCO ₃ MnO ₂ CuO TiO ₂	1) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas 2) Aire/900 °C, tiempo de permanencia de 8 horas.
13 Comparativo	Na _{0,7} MnO _{2,05}	0,7 Na ₂ CO ₃ 0,5 Mn ₂ O ₃	Disolvente de mezcla: acetona 700 °C en aire, tiempo de permanencia de 10 horas 700 °C en aire, tiempo de permanencia de 10 horas 800 °C en aire, tiempo de permanencia de 20 horas 900 °C en aire, tiempo de permanencia de 8 horas 1000 °C en aire, tiempo de permanencia de 8 horas (muestra molida de nuevo y convertida en microgránulo de nuevo entre cada cocción)
14	Na _{0,95} Ni _{0,3167} Ti _{0,3167} Mg _{0,1583} Mn _{0,2083} O ₂	0,475 Na ₂ CO ₃ 0,3167 NiCO ₃ 0,3167 TiO ₂ 0,2083 MnO ₂	Disolvente de mezcla: acetona 900 °C en aire, tiempo de permanencia de 8 horas

ES 2 579 856 T3

EJEMPLO	COMPUESTO OBJETIVO	MATERIALES DE PARTIDA	CONDICIONES DEL HORNO
		0,1583 Mg(OH) ₂	

Análisis de producto usando XRD

5 Todos los materiales de producto se analizaron mediante técnicas de difracción de rayos X usando un difractómetro de polvo Siemens D5000 para confirmar que se habían preparado los materiales objetivo deseados, para establecer la pureza de fase del material de producto y para determinar los tipos de impurezas presentes. A partir de esta información es posible determinar los parámetros de red de la celdilla unidad.

10 Las condiciones de operación usadas para obtener los espectros de XRD ilustrados en las Figuras 12(A) - 12(G), y las Figuras 13(A) y 14(A) son los que siguen a continuación:

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

Resultados electroquímicos

20 Los materiales objetivo se sometieron a ensayo i) usando una celda de ensayo de ánodo de metal de litio, o ii) usando una celda de ensayo de ion de Na que usa un ánodo de carbono duro. También es posible someter a ensayo usando una celda de ion de Li con un ánodo de grafito. Las celdas se pueden preparar usando los siguientes procedimientos:

25 Una celda de ensayo electroquímico de ion de Na que contiene el material activo se construye como sigue a continuación:

Procedimiento genérico para preparar una celda de ion de Na de carbono duro

30 El electrodo positivo se prepara por fusión en disolvente de una suspensión del material activo, carbono conductor, aglutinante y disolvente. El carbono conductor usado es Super P (Timcal).

35 Se usa copolímero PVdF (por ejemplo, Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.) como aglutinante, y se emplea acetona como disolvente. A continuación la suspensión se funde sobre un vidrio y se forma una película de electrodo autónoma a medida que se evapora el disolvente. A continuación se seca el electrodo adicionalmente a aproximadamente 80 °C. La película 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, se puede usar un colector de corriente de aluminio para poner en contacto el electrodo positivo.

40 El electrodo negativo se prepara por fusión en disolvente de una suspensión del material activo de carbono duro (Carbotron P/J, suministrado por Kureha), carbono conductor, aglutinante y disolvente. El carbono conductor usado es Super P (Timcal). Se usa copolímero PVdF (por ejemplo, Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.) como aglutinante, y se emplea acetona como disolvente. A continuación la suspensión se funde sobre un vidrio y se forma una película de electrodo autónoma a medida que se evapora el disolvente. A continuación se seca el electrodo adicionalmente a aproximadamente 80 °C. La película de electrodo contiene 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 poner en contacto el electrodo negativo.

Ensayo de la celda

50 Las celdas se someten a ensayo como sigue a continuación, usando técnicas de Ciclo de Corriente Constante.

La celda se cicla a una densidad de corriente dada entre límites de tensión establecidos previamente. Se usa un ciclador de batería comercial de Maccor Inc. (Tulsa, OK, USA). En la carga, se extraen iones de sodio (litio) del material activo de cátodo. Durante la descarga, se reinsertan iones de sodio (litio) en el material activo de cátodo.

55 Resultados:

Por referencia a las Figuras 1(A) - 1(E).

60 Las Figuras 1(A), 1(B), 1(C), 1(D) y 1(E) muestran los perfiles de tensión de descarga de tercer ciclo (Tensión de

Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para diversas celdas de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$. Los materiales de cátodo usados para preparar estas celdas fueron $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 1 (A), técnica anterior), $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (Figura 1(B)), $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 1(C)), $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ (Figura 1(D)) y $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$ (Figura 1 (E)).

Los datos que se muestran en las Figuras 1(A), (B), (C), (D) y (E) derivan de los datos de ciclo de corriente constante para los materiales activos $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$ en una celda de ion de Na donde estos materiales de cátodo se acoplaron a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de $0,10 \text{ mA/cm}^2$ entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que las celdas de ion de Na se cargaron completamente, se mantuvieron potencioestáticamente a 4,0 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la celda, se extraen iones de sodio de los materiales activos de cátodo, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en los materiales activos de cátodo.

Los procesos de descarga de tercer ciclo para estas celdas corresponden a las siguientes capacidades específicas de cátodo: (A) $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2 = 88 \text{ mAh/g}$; (B) $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2 = 77 \text{ mAh/g}$; (C) $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2 = 86 \text{ mAh/g}$; (D) $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2 = 116 \text{ mAh/g}$; y (E) $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2 = 109 \text{ mAh/g}$.

Se debería observar a partir de las Figuras 1(A), (B), (C), (D) y (E) que a medida que los niveles de Mg y Ti aumentan, se produce una suavización del perfil de tensión de descarga. Esta es una observación importante ya que no es ventajoso con fines de aplicación tener "etapas" de tensión en el perfil de tensión de descarga, de modo que los materiales de acuerdo con la presente invención, $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$, y $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$, proporcionan una ventaja significativa sobre el material de la técnica anterior $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$.

Por referencia a las Figuras 2(A) - (E).

Las Figuras 2(A) - (E) muestran los perfiles de capacidad diferencial de tercer ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para diversas celdas de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$. Los materiales de cátodo usados para preparar estas celdas fueron: $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 2A, técnica anterior), $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (Figura 2(B)), $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 2(C)), $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ (Figura 2(D)) y $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$ (Figura 2(E)).

Los datos que se muestran en las Figuras 2(A) - (E) derivan de los datos de ciclo de corriente constante para los materiales activos $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$ en una celda de ion de Na donde estos materiales de cátodo se acoplaron a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de $0,10 \text{ mA/cm}^2$ entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que las celdas de ion de Na se cargaron completamente, se mantuvieron potencioestáticamente a 4,0 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la celda, se extraen iones de sodio de los materiales activos de cátodo, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en los materiales activos de cátodo. Los datos que se muestran en las Figuras 2(A) - (E) caracterizan el comportamiento de carga-descarga de las celdas de ion de Na sometidas a ensayo. Se ha demostrado que los datos de capacidad diferencial permiten la caracterización de la reversibilidad de la reacción, el fenómeno de orden-desorden y los cambios de fase estructurales en el sistema de inserción de iones.

Los datos de capacidad diferencial para el cátodo de $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 2A) muestran un comportamiento de carga-descarga muy estructurado caracterizado por diversos picos de capacidad diferencial agudos tanto en el proceso de carga como de descarga. Los picos en los datos de capacidad diferencial corresponden a mesetas (etapas de tensión) en los perfiles de tensión frente a capacidad. Se debería observar a partir de las Figuras 2(B) - (E) que a medida que los niveles de Mg y Ti aumentan, se produce un cambio drástico en los perfiles de capacidad diferencial (véase, por ejemplo, la diferencia entre los datos derivados de la celda de ion de Na que incorpora el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (Figura 2B)). Esta es una observación importante ya que no es ventajoso con fines de aplicación tener "etapas" de tensión en el perfil de tensión de descarga. El aumento de los niveles de Mg y Ti en los materiales de cátodo (Figura 2(C) a Figura 2(E)) produce una pérdida adicional de estructura en los datos de capacidad diferencial y refleja directamente la suavización del perfil de tensión debido a la incorporación de Mg y Ti a la estructura del material de cátodo. Estas observaciones demuestran que los materiales de acuerdo con la presente invención, es decir $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (Figura 2(B)), $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 2(C)), $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ (Figura 2(D)) y $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$ (Figura 2(E)), proporcionan además una ventaja significativa sobre el material de la técnica anterior $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 2(A)).

Por referencia a las Figuras 3(A) - (E).

Las Figuras 3(A) - (E) muestran los primeros cuatro ciclos de carga-descarga (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para diversas celdas de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$. Los materiales de cátodo usados para preparar estas celdas fueron: $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 3(A), técnica anterior), $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (Figura 3(B)), $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 3(C)), $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ (Figura 3(D)) y $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$ (Figura 3(E)).

Los datos que se muestran en las Figuras 3(A) - (E) derivan de los datos de ciclo de corriente constante para los materiales activos $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$ en una celda de ion de Na donde estos materiales de cátodo se acoplaron a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de 0,10 mA/cm² entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que las celdas de ion de Na se cargaron completamente, se mantuvieron potencioestáticamente a 4,0 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la celda, se extraen iones de sodio de los materiales activos de cátodo, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en los materiales activos de cátodo.

Los datos de las Figuras 3(A) - (E) indican la reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción de iones de sodio. Es evidente a partir de su inspección que los perfiles de tensión para las iteraciones del cátodo que incorpora Mg y Ti (es decir, las Figuras 3(B) - (E)) muestran un perfil menos estructurado. Además, el nivel de histéresis de tensión (es decir, la diferencia de tensión entre los procesos de carga y descarga) es extremadamente pequeño, lo que indica la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción. Esta es una propiedad importante que es útil para producir un material activo de alta velocidad, y de ese modo los materiales $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (Figura 3(B)), $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 3(C)), $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ (Figura 3(D)) y $\text{NaNi}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$ (Figura 3(E)) exhiben ventajas aún mayores sobre el material de la técnica anterior $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 3(A)).

Por referencia a la Figura 4.

La Figura 4 muestra los datos de ciclo de corriente constante para el material activo $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ (preparado de acuerdo con el Ejemplo 2) en una celda de ion de Na donde se acopla a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de 0,10 mA/cm² entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que la celda de ion de Na se cargó completamente, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,00 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Es evidente que los iones de sodio se extraen del material activo de cátodo, $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro durante la carga inicial de la celda. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en el material activo de cátodo $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$. El primer proceso de descarga corresponde a una capacidad específica para el cátodo de aproximadamente 87 mAh/g, lo que indica la reversibilidad de los procesos de extracción-inserción de iones de sodio.

Las celdas de ion de Na informadas en la bibliografía muestran habitualmente una capacidad relativamente rápida de reducción de ciclo. Es habitual que estas celdas reduzcan la capacidad en más de un 50 % en los primeros 30 ciclos. Los datos que se muestran en la Figura 4, muestran que la celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ demuestra un comportamiento de ciclo bastante excepcional. No se produce ninguna reducción de la capacidad durante los primeros 100 ciclos. La capacidad específica inicial para el cátodo es aproximadamente 87 mAh/g y después de 100 ciclos la capacidad específica para el cátodo es aproximadamente 85 mAh/g, lo que indica una reducción de capacidad de menos de un 3 %.

Por referencia a las Figuras 5(A) - (C).

Las Figuras 5(A) - (C) muestran los perfiles de tensión de descarga de tercer ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para diversas celdas de Carbono Duro// $\text{NaNi}_V\text{Mn}_W\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$. Los materiales de cátodo usados para preparar estas celdas fueron: $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 5(A)), $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,50}\text{Mg}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 5(B)), y $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 5(C)).

Los datos que se muestran en las Figuras 5(A) - (C) derivan de los datos de ciclo de corriente constante para los materiales activos $\text{NaNi}_V\text{Mn}_W\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ en una celda de ion de Na donde estos materiales de cátodo se acoplaron a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de 0,10 mA/cm² entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que las celdas de ion de Na se cargaron completamente, las celdas se mantuvieron potencioestáticamente a 4,0 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a

cabo a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la celda, se extraen iones de sodio de los materiales activos de cátodo, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en los materiales activos de cátodo. A partir de la inspección de las Figuras 5(A) - (C) se puede detectar que la incorporación de Mg y Mn en el material activo de cátodo produce un aumento drástico en la capacidad específica de cátodo reversible. Los procesos de descarga de tercer ciclo para estas celdas corresponden a las siguientes capacidades específicas de cátodo: $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2 = 79 \text{ mAh/g}$ (Figura 5(A)); $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,50}\text{Mg}_{0,10}\text{O}_2 = 103 \text{ mAh/g}$ (Figura 5(B)); y $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_2 = 125 \text{ mAh/g}$ (Figura 5(C)).

Por referencia a las Figuras 6(A) - (C).

Las Figuras 6(A) - (C) muestran los perfiles de capacidad diferencial de tercer ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para diversas celdas de Carbono Duro// $\text{NaNi}_v\text{Mn}_w\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$. Los materiales de cátodo usados para preparar estas celdas fueron: $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 6(A)), $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,50}\text{Mg}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 6(B)), y $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 6(C)).

Los datos que se muestran en las Figuras 6(A) - (C) derivan de los datos de ciclo de corriente constante para los materiales activos $\text{NaNi}_v\text{Mn}_w\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ en una celda de ion de Na donde estos materiales de cátodo se acoplaron a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de $0,10 \text{ mA/cm}^2$ entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que las celdas de ion de Na se cargaron completamente, las celdas se mantuvieron potencioestáticamente a 4,0 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la celda, se extraen iones de sodio de los materiales activos de cátodo, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en los materiales activos de cátodo. Los datos que se muestran en las Figuras 6(A) - (C) caracterizan el comportamiento de carga-descarga de las celdas de ion de Na sometidas a ensayo. Se ha demostrado que los datos de capacidad diferencial permiten la caracterización de la reversibilidad de la reacción, el fenómeno de orden-desorden y los cambios de fase estructurales en el sistema de inserción de iones.

Los datos de capacidad diferencial para el cátodo $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 6A) muestran un comportamiento de carga-descarga estructurado caracterizado por un pico de capacidad diferencial agudo a aproximadamente 2,85 V en la descarga. Los picos en los datos de capacidad diferencial corresponden a mesetas (etapas de tensión) en los perfiles de tensión frente a capacidad.

Se debería observar a partir de las Figuras 6(B) - (C) que con la incorporación de Mg y Mn en el material de cátodo, se produce un cambio drástico en los perfiles de capacidad diferencial (véase, por ejemplo, la diferencia entre los datos derivados de la celda de ion de Na que incorpora el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 6(A)) y los de la celda de ion de Na que incorpora el material de cátodo $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 6(C))). Esto es una observación importante debido a que, como se ha descrito anteriormente, no es ventajoso con fines de aplicación tener "etapas" de tensión en el perfil de tensión de descarga.

Por referencia a las Figuras 7(A) - (C).

Las Figuras 7(A) - (C) muestran los cuatro primeros ciclos de carga-descarga (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para diversas celdas de Carbono Duro// $\text{NaNi}_v\text{Mn}_w\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$. Los materiales de cátodo usados para preparar estas celdas fueron: $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 7(A)), $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,50}\text{Mg}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 7(B)), y $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 7(C)).

Los datos que se muestran en las Figuras 7(A) - (C) derivan de los datos de ciclo de corriente constante para los materiales activos $\text{NaNi}_v\text{Mn}_w\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ en una celda de ion de Na donde estos materiales de cátodo se acoplaron a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de $0,10 \text{ mA/cm}^2$ entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que las celdas de ion de Na se cargaron completamente, las celdas se mantuvieron potencioestáticamente a 4,0 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la celda, se extraen iones de sodio de los materiales activos de cátodo, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en los materiales activos de cátodo. Los datos de las Figuras 7(A) - (C) indican la reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción de iones de sodio. Es evidente a partir de su inspección que los perfiles de tensión para las iteraciones de cátodo que incorporan Mg y Mn (es decir, las Figuras 7(B) y 7(C)) muestran un perfil menos estructurado. Además, el nivel de histéresis de tensión (es decir, la diferencia de tensión entre los procesos de carga y descarga) es extremadamente pequeño, lo que indica la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción. Esto es una propiedad importante que es útil para producir un material activo de alta velocidad. De ese modo, los compuestos de la presente invención, $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,50}\text{Mg}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 7(B)), y $\text{NaNi}_{0,40}\text{Ti}_{0,40}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_2$ (figura 7(C)) demuestran ventajas significativas sobre el material de la técnica anterior $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (Figura 7(A)).

Por referencia a las Figuras 8(A) - (C).

5 Los datos que se muestran en las Figuras 8(A) - (C) derivan de los datos de ciclo de corriente constante para un material activo $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$ en una celda de ion de Na donde este material de cátodo se acopló a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de $0,10 \text{ mA/cm}^2$ entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para cargar completamente la celda, la celda de ion de Na se mantuvo potencioestáticamente a 4,0 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la celda, se extraen iones de sodio del material activo de cátodo, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en el material activo de cátodo.

15 La Figura 8(A) muestra el perfil de tensión de descarga de tercer ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para la celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$. La capacidad específica del cátodo corresponde a 73 mAh/g.

20 La Figura 8(B) muestra los perfiles de capacidad diferencial de tercer ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para la celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$. Estos datos simétricos demuestran la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción de iones en esta celda de ion de Na.

25 La Figura 8(C) muestra los cuatro primeros ciclos de carga-descarga (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para la celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis de tensión (es decir, la diferencia de tensión entre los procesos de carga y descarga) es extremadamente pequeño, lo que indica la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción.

30 Por referencia a las Figuras 9(A) - (C).

Los datos que se muestran en las Figuras 9(A) - (C) derivan de los datos de ciclo de corriente constante para un material activo $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$ en una celda de ion de Na donde este material de cátodo se acopló a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de $0,10 \text{ mA/cm}^2$ entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que la celda de ion de Na se cargó completamente, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,0 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la celda, se extraen iones de sodio del material activo de cátodo, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en el material activo de cátodo.

45 La Figura 9(A) muestra el perfil de tensión de descarga de tercer ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para la celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$. La capacidad específica del cátodo corresponde a 90 mAh/g.

50 La Figura 9(B) muestra los perfiles de capacidad diferencial de tercer ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para la celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$. Estos datos simétricos demuestran la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción de iones en esta celda de ion de Na.

55 La Figura 9(C) muestra los cuatro primeros ciclos de carga-descarga (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para la celda de Carbono Duro// $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis de tensión (es decir, la diferencia de tensión entre los procesos de carga y descarga) es extremadamente pequeño, lo que indica la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción.

Por referencia a las Figuras 10(A) - (C).

60 Los datos que se muestran en las Figuras 10(A) - (C) derivan de los datos de ciclo de corriente constante para un material activo $\text{NaNi}_{0,40}\text{Mn}_{0,40}\text{Ca}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ en una celda de ion de Na donde este material de cátodo se acopló a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de $0,10 \text{ mA/cm}^2$ entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que la celda de ion de Na se cargó completamente, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,0 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a

cabo a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la celda, se extraen iones de sodio del material activo de cátodo, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en el material activo de cátodo.

5 La Figura 10(A) muestra el perfil de tensión de descarga de tercer ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para la celda de Carbono Duro//NaNi_{0,40}Mn_{0,40}Ca_{0,10}Ti_{0,10}O₂. La capacidad específica del cátodo corresponde a 109 mAh/g.

10 La Figura 10(B) muestra los perfiles de capacidad diferencial de tercer ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para la celda de Carbono Duro//NaNi_{0,40}Mn_{0,40}Ca_{0,10}Ti_{0,10}O₂. Estos datos simétricos demuestran la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción de iones en esta celda de ion de Na.

15 La Figura 10(C) muestra los cuatro primeros ciclos de carga-descarga (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para la celda de Carbono Duro//NaNi_{0,40}Mn_{0,40}Ca_{0,10}Ti_{0,10}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis de tensión (es decir, la diferencia de tensión entre los procesos de carga y descarga) es extremadamente pequeño, lo que indica la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción.

20 Por referencia a las Figuras 11(A) - (C).

25 Los datos que se muestran en las Figuras 11(A) - (C) derivan de los datos de ciclo de corriente constante para un material activo NaNi_{0,40}Mn_{0,40}Zn_{0,10}Ti_{0,10}O₂ en una celda de ion de Na donde este material de cátodo se acopló a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J). El electrolito usado es una solución 0,5 M de NaClO₄ en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de 0,10 mA/cm² entre límites de tensión de 1,50 y 4,00 V. Para asegurar que la celda de ion de Na se cargó completamente, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,0 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Durante el proceso de carga de la celda, se extraen iones de sodio del material activo de cátodo, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en el material activo de cátodo.

35 La Figura 11 (A) muestra el perfil de tensión de descarga de tercer ciclo (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo [mAh/g]) para la celda de Carbono Duro//NaNi_{0,40}Mn_{0,40}Zn_{0,10}Ti_{0,10}O₂. La capacidad específica del cátodo corresponde a 72 mAh/g.

40 La Figura 11 (B) muestra los perfiles de capacidad diferencial de tercer ciclo (Capacidad Diferencial [mAh/g/V] frente a la Tensión de Celda de ion de Na [V]) para la celda de Carbono Duro//NaNi_{0,40}Mn_{0,40}Zn_{0,10}Ti_{0,10}O₂. Estos datos simétricos demuestran la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción de iones en esta celda de ion de Na. Además, el comportamiento de carga-descarga está ahora en gran medida sin estructura.

45 La Figura 11 (C) muestra los cuatro primeros ciclos de carga-descarga (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para la celda de Carbono Duro//NaNi_{0,40}Mn_{0,40}Zn_{0,10}Ti_{0,10}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis de tensión (es decir, la diferencia de tensión entre los procesos de carga y descarga) es extremadamente pequeño, lo que indica la excelente cinética de las reacciones de extracción-inserción.

50 Por referencia a la Figura 13(B), esta muestra los datos de ciclo de corriente constante (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para los 4 primeros ciclos del material de cátodo activo (estructura P2) Na_{0,7}MnO_{2,05} (X1386) en una celda de ion de Na donde se acopla a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J) de capacidad equilibrada.

55 El electrolito usado fue una solución 0,5 M de NaClO₄ en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de 0,20 mA/cm² entre límites de tensión de 1,00 y 4,20 V. Para asegurar que la celda de ion de Na se cargó completamente, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,20 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a 25 °C. Es evidente que se extraen iones de sodio del material activo de cátodo, Na_{0,7}MnO_{2,05}, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro durante la carga inicial de la celda. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en el material activo de cátodo.

60 El primer proceso de carga corresponde a una capacidad específica para el material activo de cátodo de solo 81 mAh/g. El primer proceso de descarga corresponde a una capacidad específica para el cátodo de 47 mAh/g, lo que indica la mala reversibilidad de los procesos de extracción-inserción de iones de sodio. Evidentemente, el rendimiento de capacidad específica para el material Na_{0,7}MnO_{2,05} (que tiene una estructura P2) es inferior al rendimiento de los materiales de cátodo 03.

65

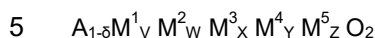
Por referencia a la Figura 14(B), esta muestra los datos de ciclo de corriente constante (Tensión de Celda de ion de Na [V] frente a la Capacidad Específica del Cátodo Acumulada [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos del material activo $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$ (X1380) de acuerdo con la presente invención en una celda de ion de Na donde se acopla a un material de ánodo de Carbono Duro (Carbotron P/J) de capacidad equilibrada.

5 El electrolito usado fue una solución 0,5 M de NaClO_4 en carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron con una densidad de corriente aproximada de $0,20 \text{ mA/cm}^2$ entre límites de tensión de 1,00 y 4,20 V. Para asegurar que la celda de ion de Na se cargó completamente, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,20 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayó a un 20 % del valor de corriente constante. El ensayo se llevó a cabo a 25°C . Es evidente que se extraen iones de sodio del material activo de cátodo, $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Mn}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Ti}_{0,2083}\text{O}_2$, y se insertan en el ánodo de Carbono Duro durante la carga inicial de la celda. Durante el posterior proceso de descarga, se extraen iones de sodio del Carbono Duro y se reinsertan en el material activo de cátodo.

10 El primer proceso de carga corresponde a una capacidad específica para el material activo de cátodo de 228 mAh/g. El primer proceso de descarga corresponde a una capacidad específica para el cátodo de 151 mAh/g, lo que indica la excelente utilización del material activo y la buena reversibilidad de los procesos de extracción-inserción de iones de sodio.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula:



en la que

10 A es uno o más metales alcalinos que comprenden sodio y/o potasio solos o en una mezcla con litio como constituyente minoritario;

M^1 es níquel en estado de oxidación +2

M^2 comprende un metal en estado de oxidación +4 seleccionado entre uno o más de manganeso, titanio y circonio;

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

15 M^4 comprende un metal en estado de oxidación +4, seleccionado entre uno o más de titanio, manganeso y circonio;

M^5 comprende un metal en estado de oxidación +3, seleccionado entre uno o más de aluminio, hierro, cobalto, molibdeno, cromo, vanadio, escandio e itrio;

en la que

$0 \leq \delta \leq 0,1$

20 V está en el intervalo $0 < V < 0,5$;

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

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

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

Z es ≥ 0 ;

25

y en la que además $V + W + X + Y + Z = 1$.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que V está en el intervalo $0,1 \leq V \leq 0,45$; W está en el intervalo $0 < W \leq 0,5$; X está en el intervalo $0 \leq X < 0,5$; Y está en el intervalo $0 \leq Y < 0,5$; Z es ≥ 0 ; y en el que $V + W + X + Y + Z = 1$.

30

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que V está en el intervalo $0,3 \leq V \leq 0,45$; W está en el intervalo $0,1 \leq W \leq 0,5$; X está en el intervalo $0,05 \leq X < 0,45$; Y está en el intervalo $0 \leq Y \leq 0,45$; Z es ≥ 0 ; y en la que $V + W + X + Y + Z = 1$.

35

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que $M^2 \neq M^4$.

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 de fórmula: $\text{NaNi}_{0,5-x/2}\text{Ti}_{0,5-x/2}\text{Al}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x/2}\text{Mn}_{0,5-x/2}\text{Al}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Mg}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{Al}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,25-x/2}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0,25+x/2}\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5}\text{Ca}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-y}\text{Ca}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5}\text{Mg}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5}\text{Ca}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5}\text{Cu}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-y}\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-y}\text{Ca}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-y}\text{Zn}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,25-x/2}\text{Mg}_x\text{Ti}_{0,25+x/2}\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,25-x/2}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0,25+x/2}\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,25-x/2}\text{Cu}_x\text{Ti}_{0,25+x/2}\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,25-x/2}\text{Co}_x\text{Ti}_{0,25+x/2}\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,25-x/2}\text{Zn}_x\text{Ti}_{0,25+x/2}\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Mg}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{Al}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Ca}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{Al}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{Al}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{Al}_x\text{O}_2$; $\text{NaNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{Al}_x\text{O}_2$; y $\text{Na}_{0,95}\text{Ni}_{0,3167}\text{Ti}_{0,3167}\text{Mg}_{0,1583}\text{Mn}_{0,2083}\text{O}_2$.

45

6. Un electrodo que comprende un compuesto activo de acuerdo con la reivindicación 1.

50

7. Un electrodo de acuerdo con la reivindicación 6 usado junto con un contraelectrodo y uno o más materiales de electrolito.

8. Un electrodo de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el material de electrolito comprende un material de electrolito acuoso.

55

9. Un electrodo de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el material de electrolito comprende un electrolito no acuoso

60

10. Un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende un electrodo de acuerdo con la reivindicación 6.

11. Un dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con la reivindicación 10 adecuado para su uso como una o más de las siguientes: una celda de ion de sodio y/o potasio; una celda de metal de sodio y/o potasio; una celda de ion de sodio y/o potasio de electrolito no acuoso; y una celda de ion de sodio y/o potasio de electrolito acuoso; que incluye opcionalmente en cada caso litio como constituyente minoritario.

65

12. Una batería recargable que comprende un electrodo de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 6.
13. Un dispositivo electroquímico que comprende un electrodo de acuerdo con la reivindicación 6.
- 5 14. Un dispositivo electrocrómico que comprende un electrodo de acuerdo con la reivindicación 6.
15. Un método para preparar los compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las etapas de:
 - a) mezclar conjuntamente los materiales de partida,
 - 10 b) calentar los materiales de partida mezclados en un horno a una temperatura entre 400 °C y 1500 °C, durante entre 2 y 20 horas; y
 - c) permitir que el producto de reacción se enfríe.

FIGURA 1(A)

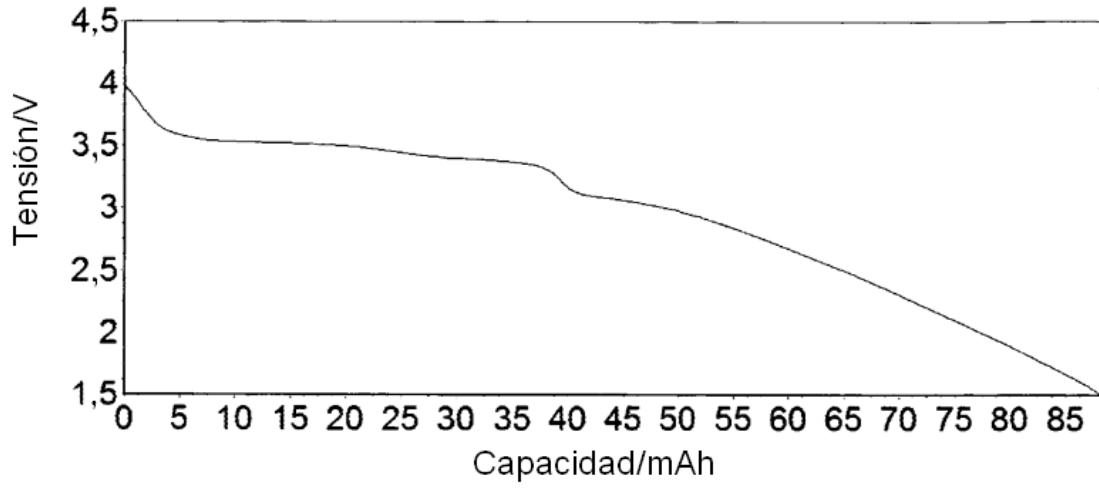


FIGURA 1(B)

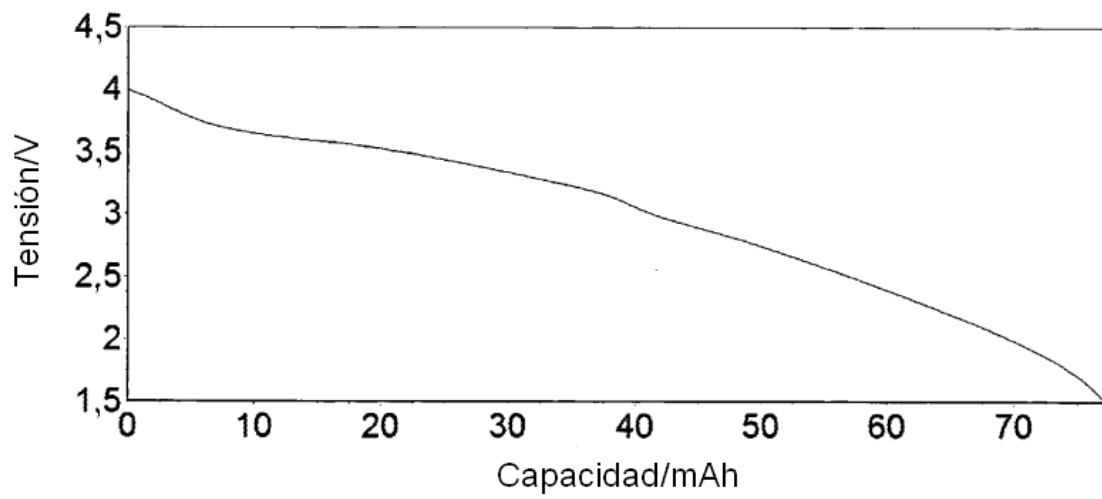


FIGURA 1(C)

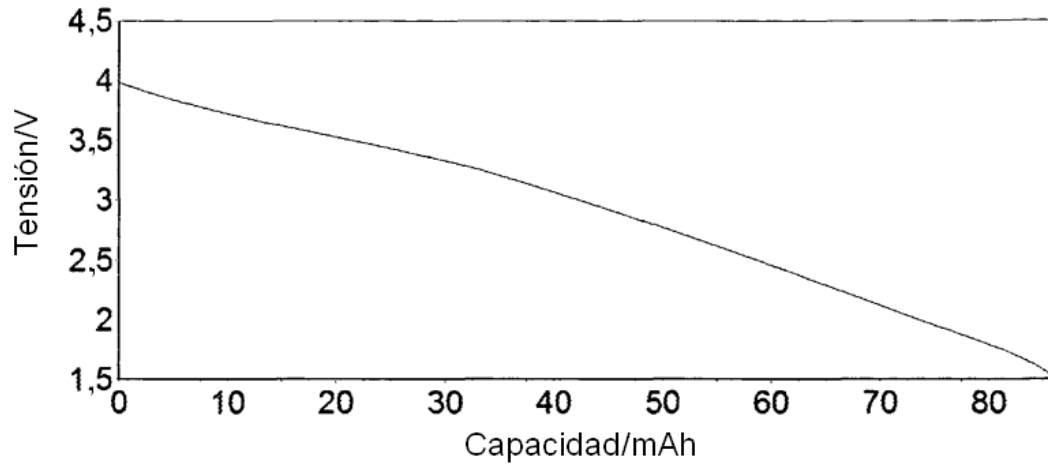


FIGURA 1(D)

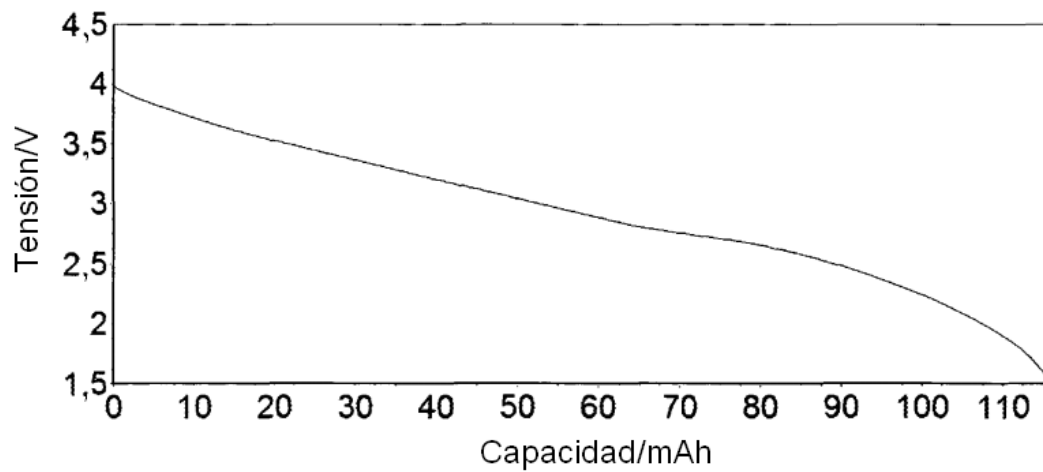


FIGURA 1(E)

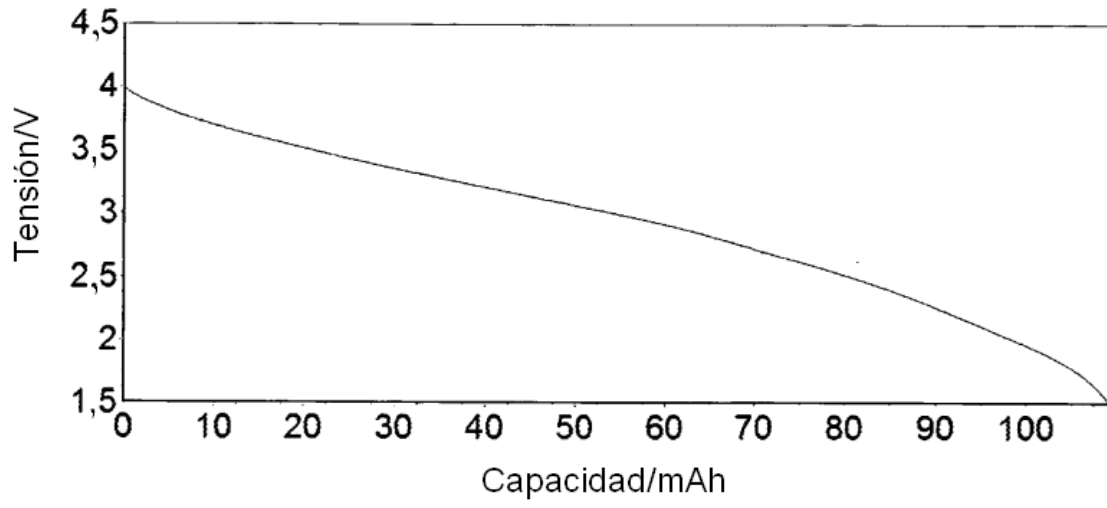


FIGURA 2(A)

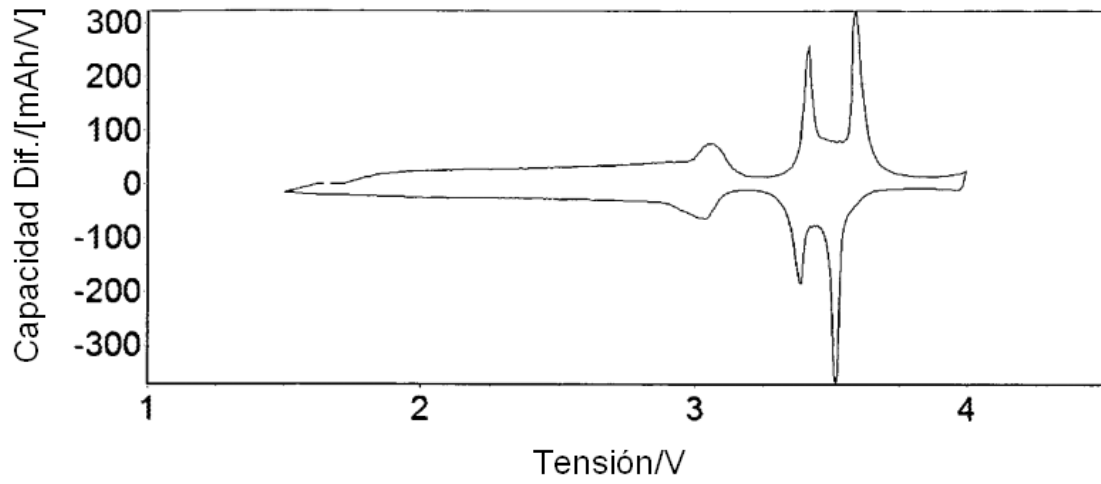


FIGURA 2(B)

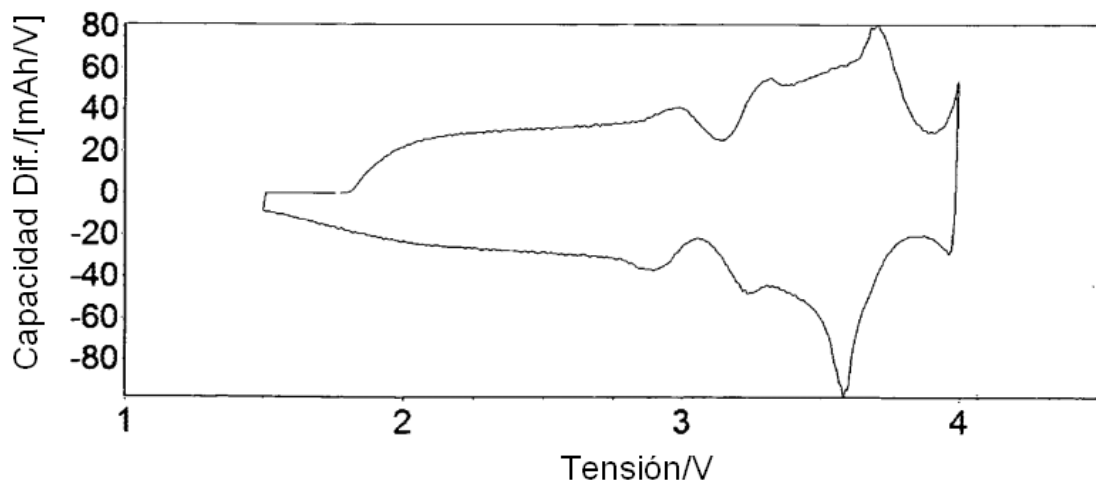


FIGURA 2(C)

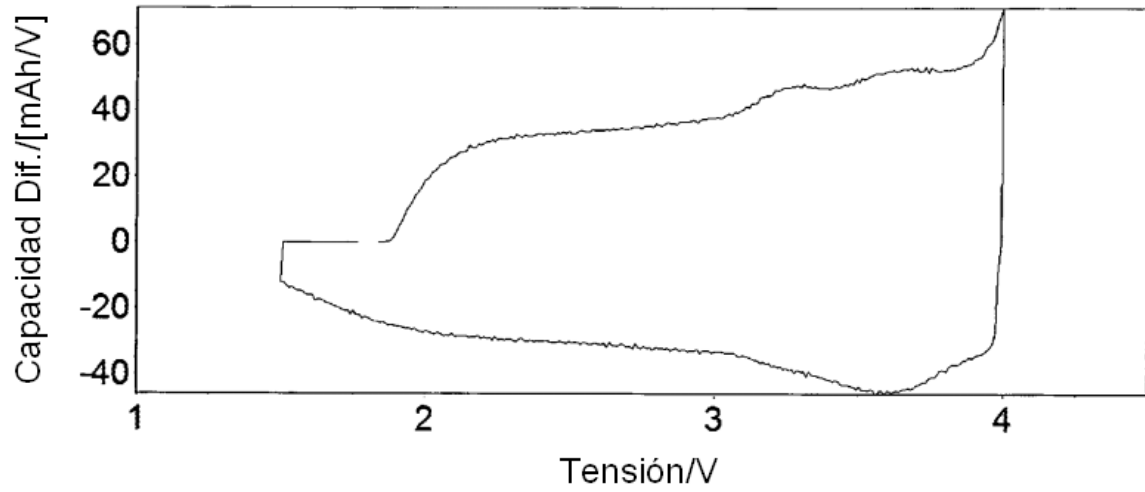


FIGURA 2(D)

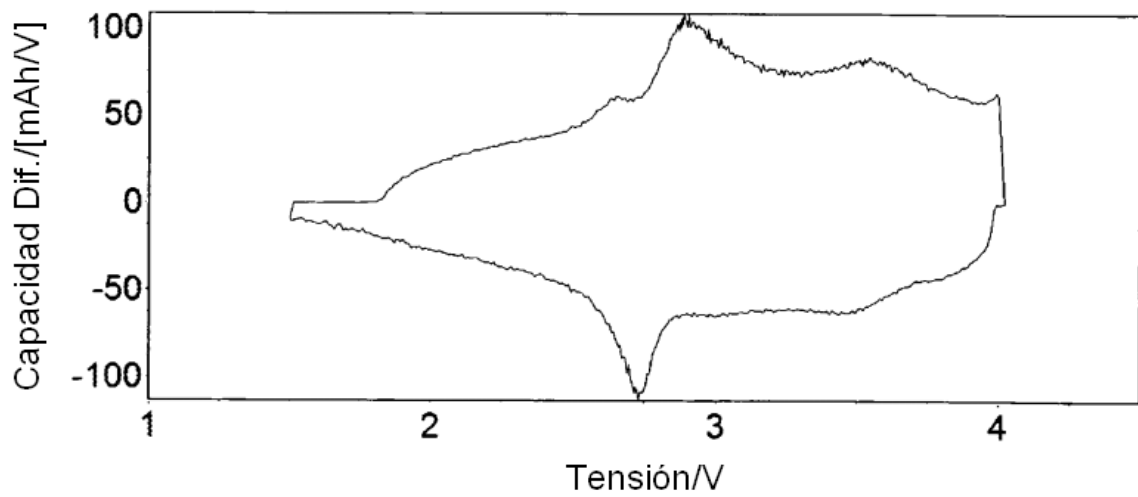


FIGURA 2(E)

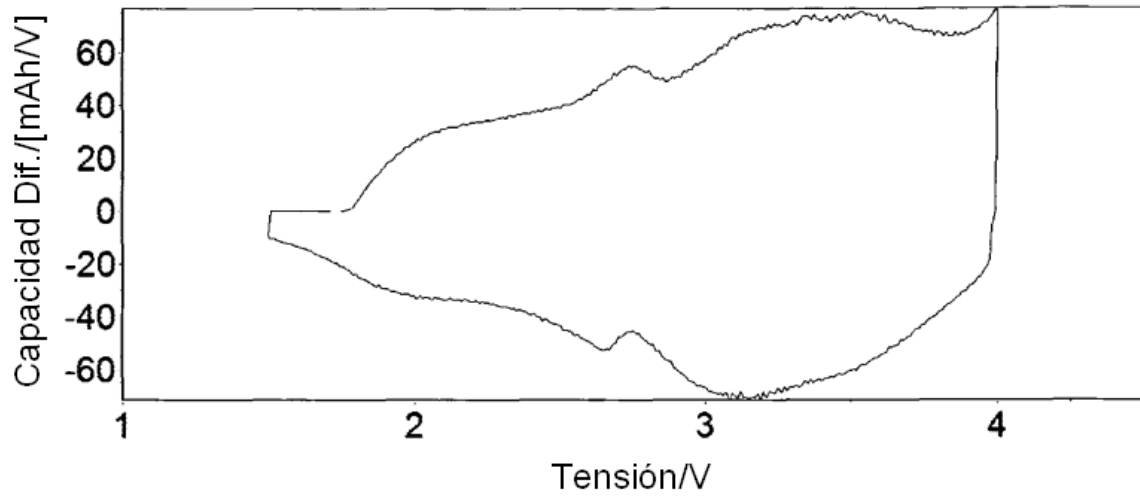


FIGURA 3(A)

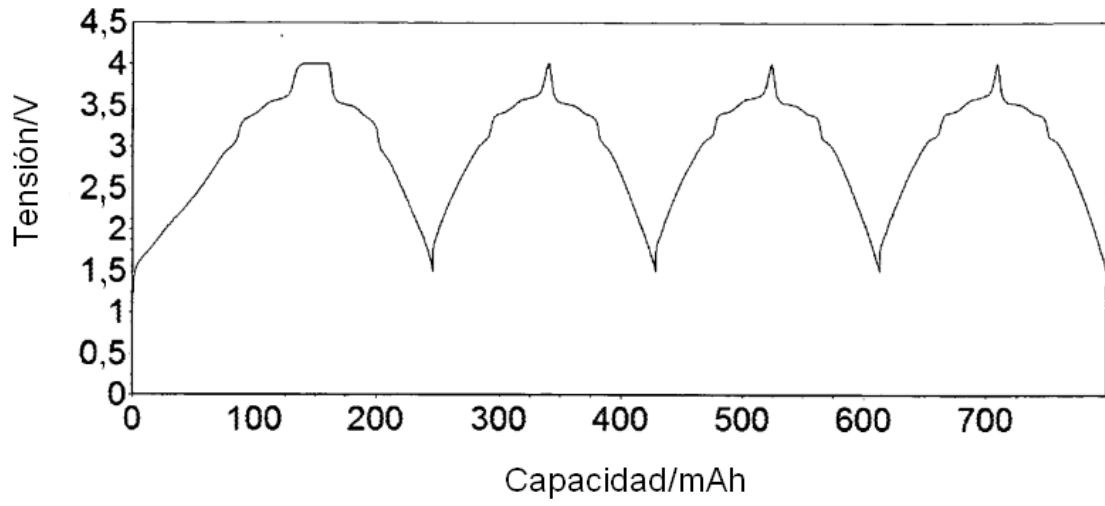


FIGURA 3(B)

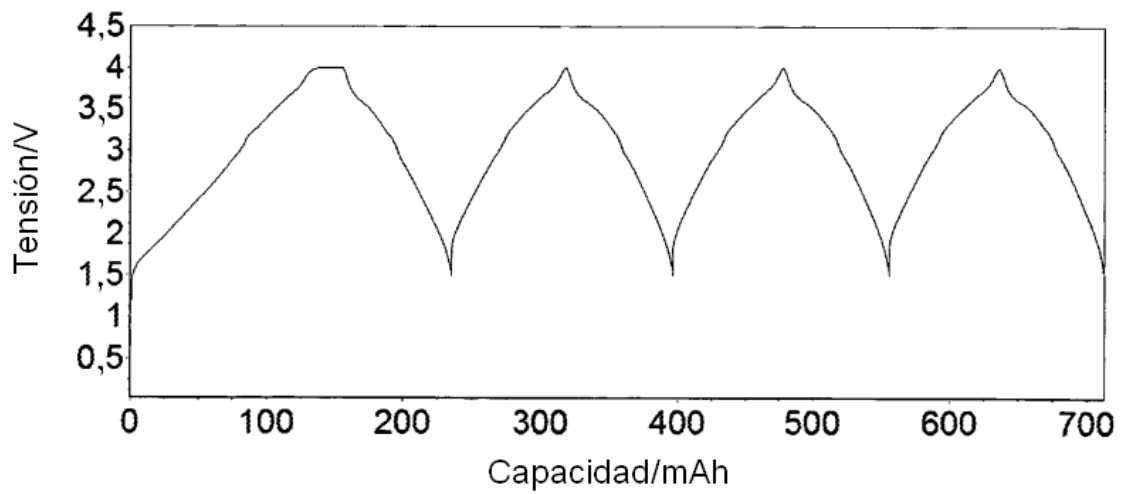


FIGURA 3(C)

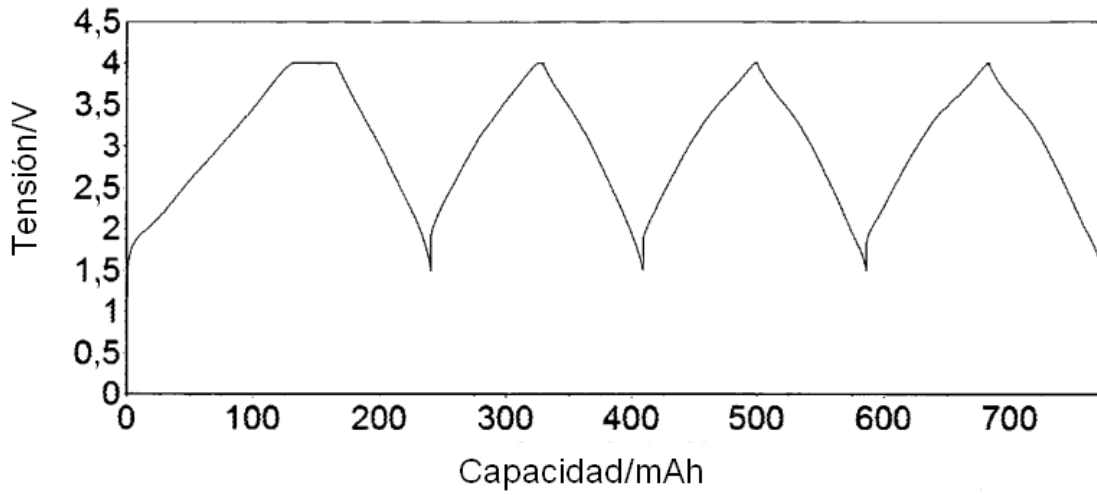


FIGURA 3(D)

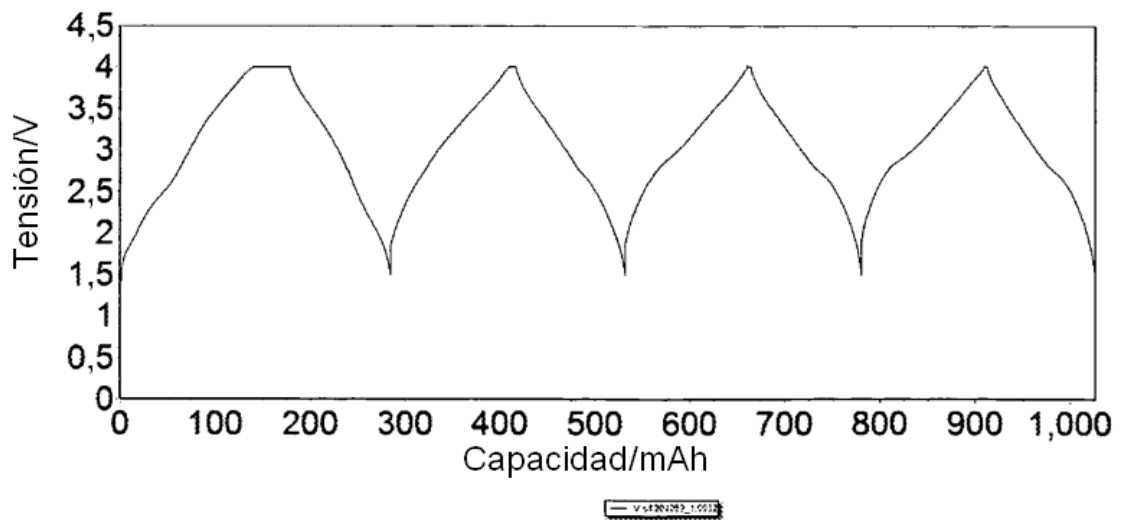


FIGURA 3(E)

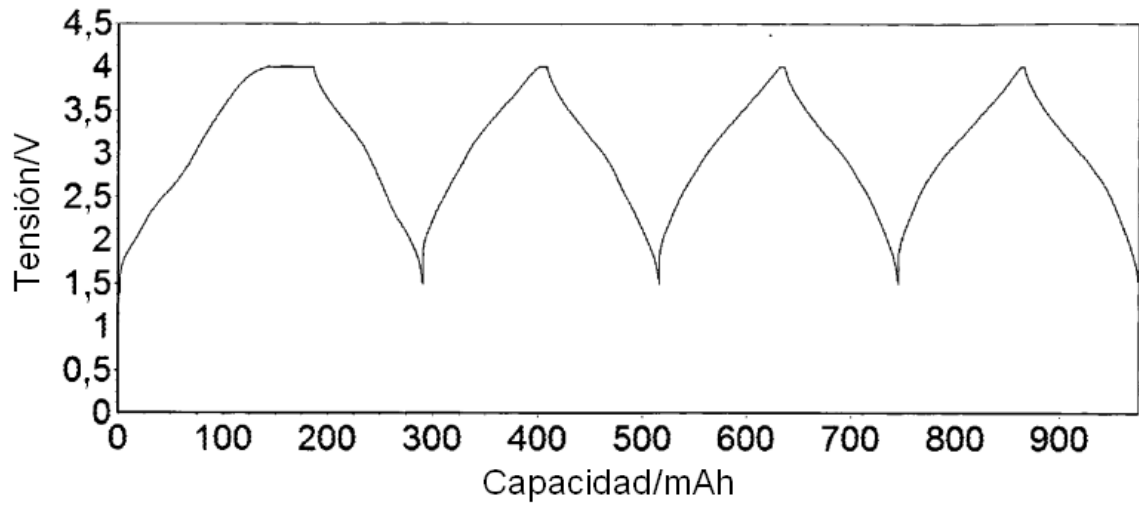


FIGURA 4

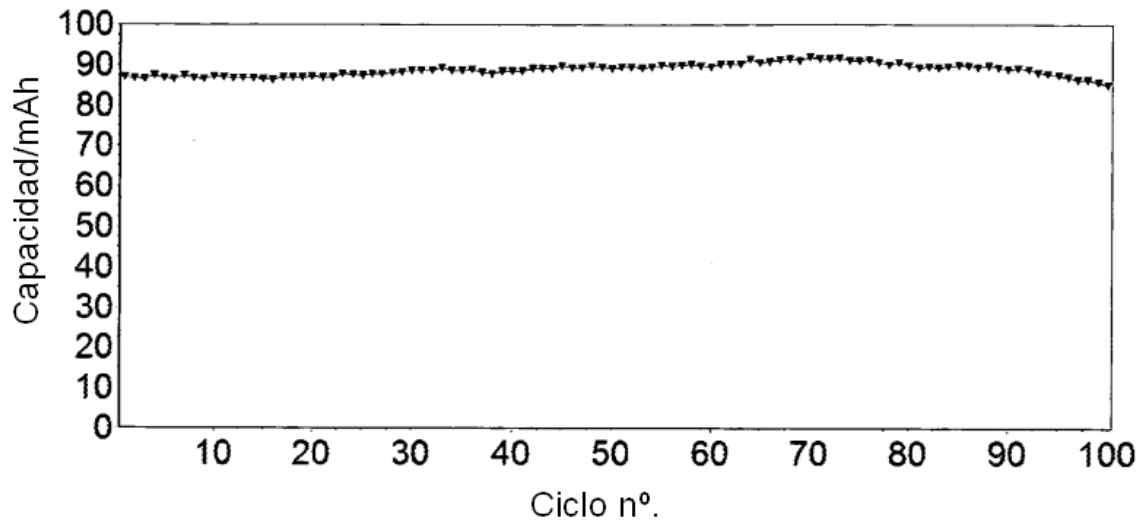


FIGURA 5(A)

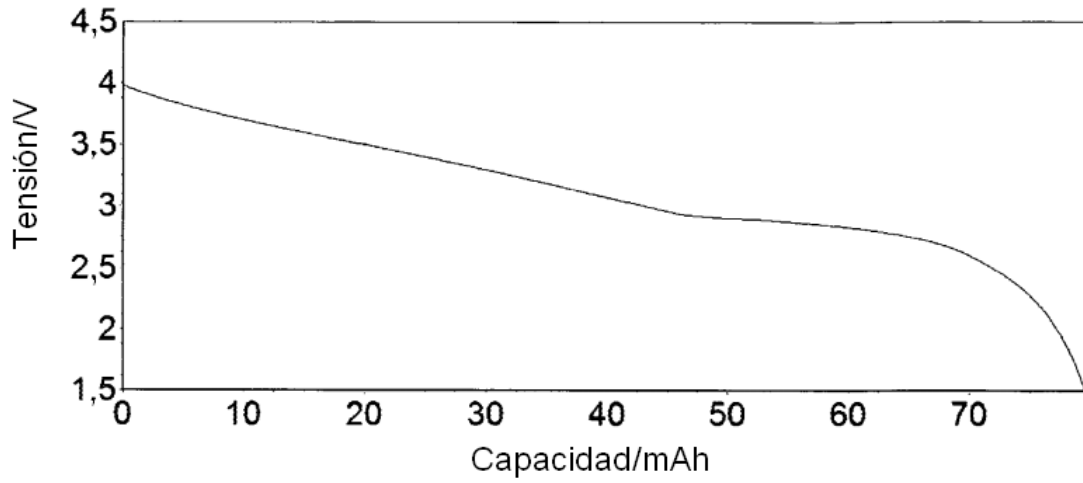


FIGURA 5(B)

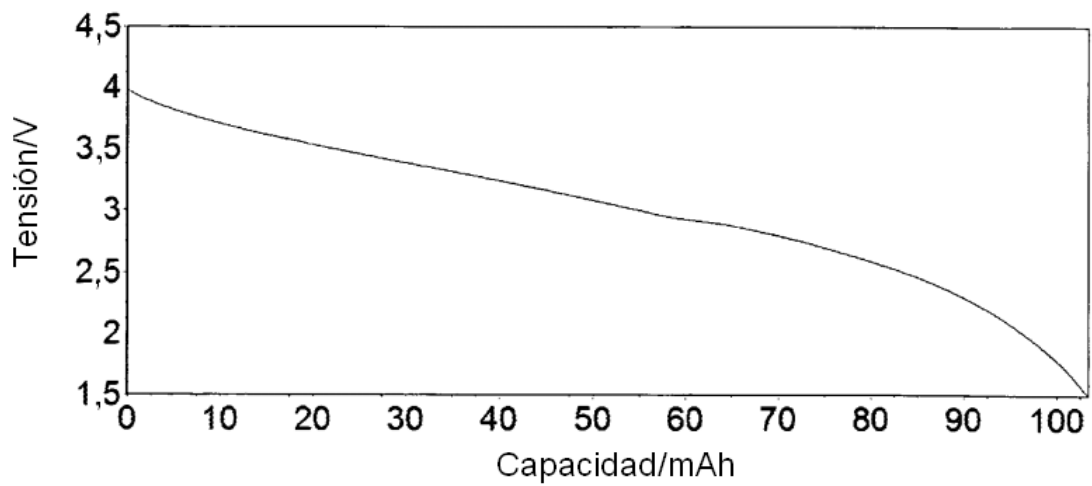


FIGURA 5(C)

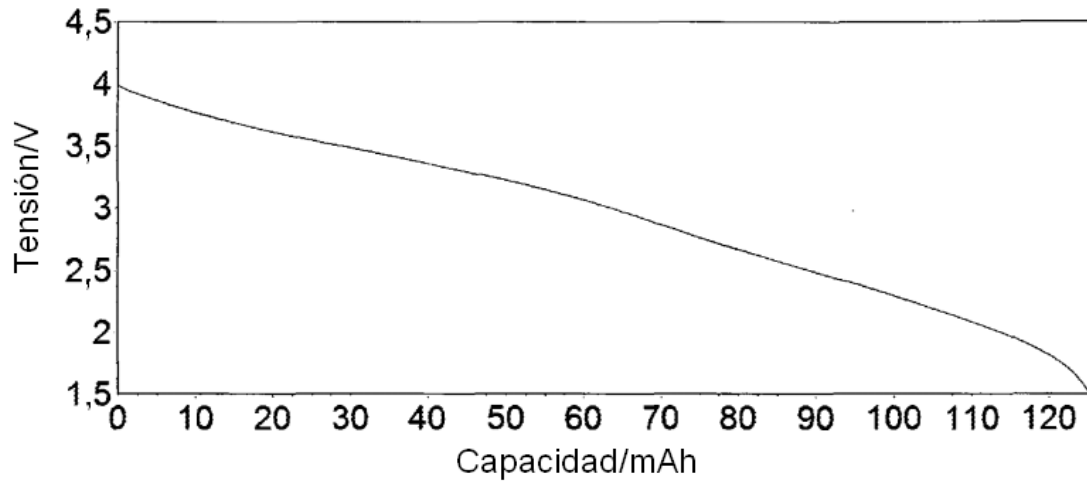


FIGURA 6(A)

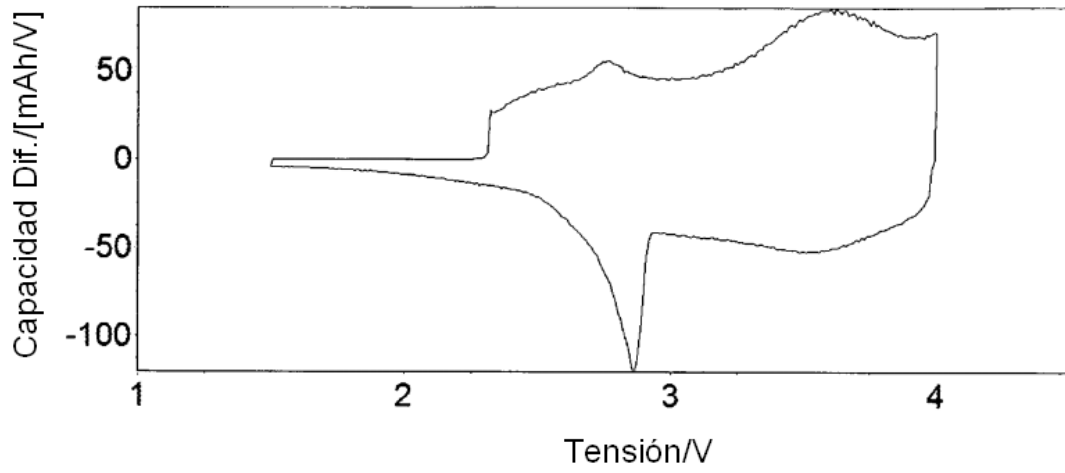


FIGURA 6(B)

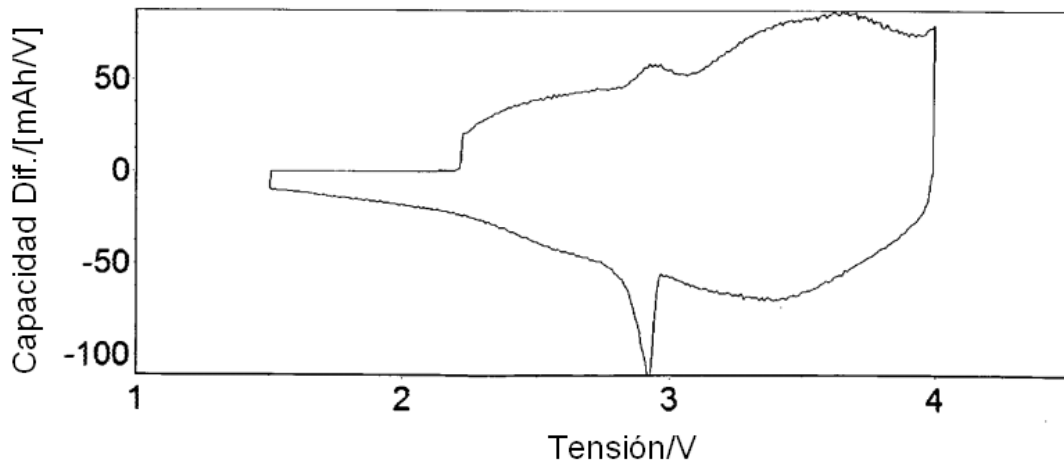


FIGURA 6(C)

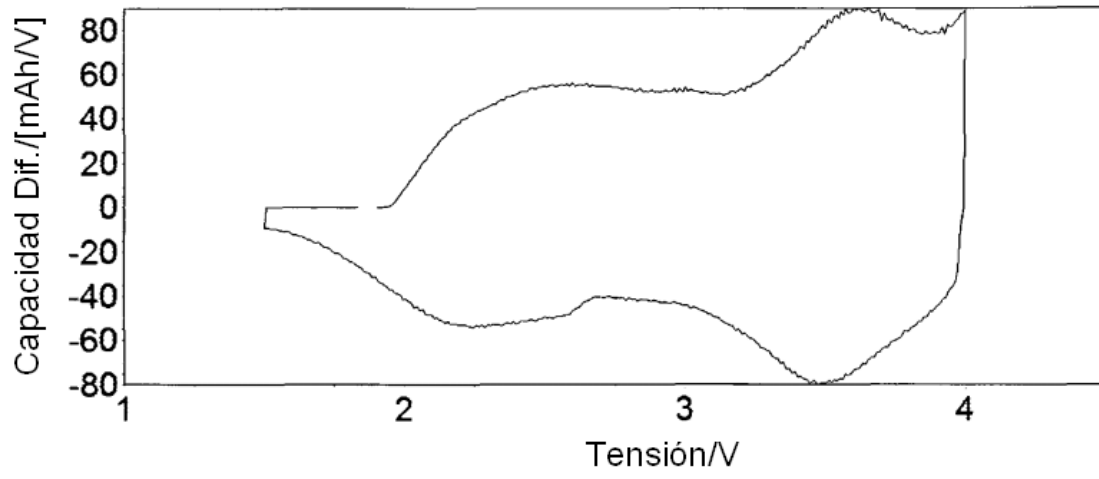


FIGURA 7(A)

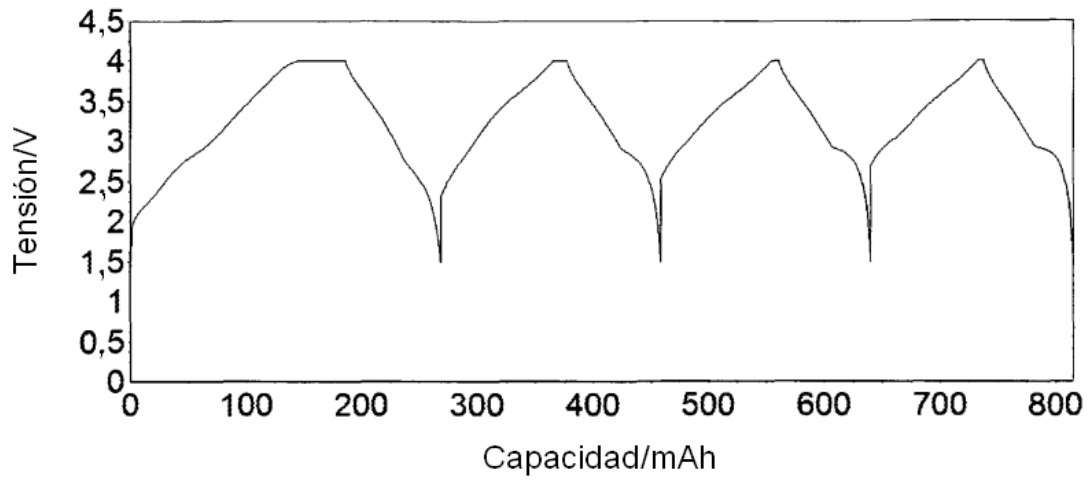


FIGURA 7(B)

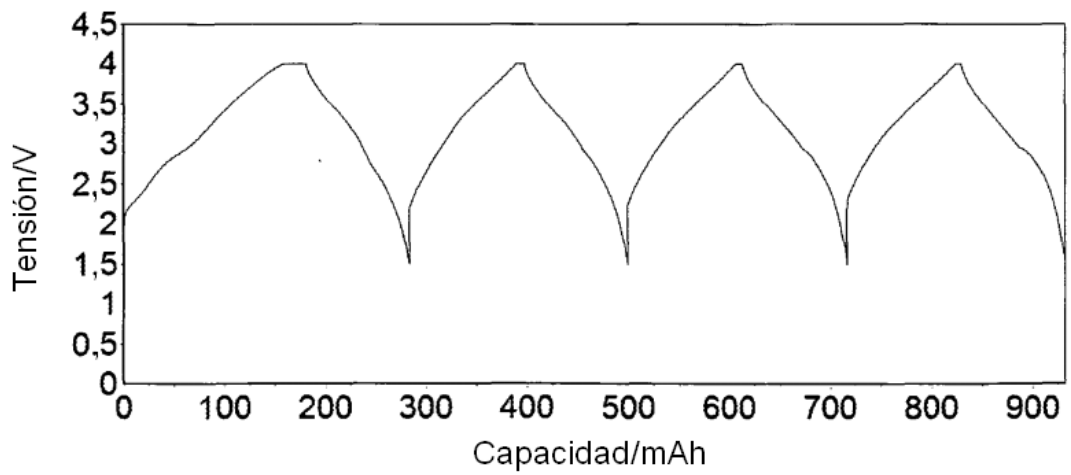


FIGURA 7(C)

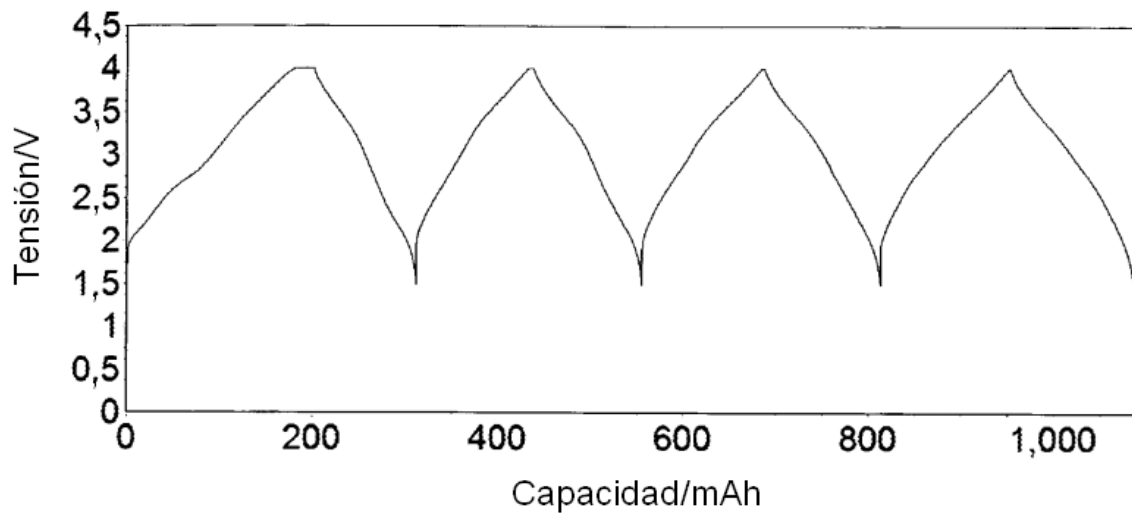


FIGURA 8(A)

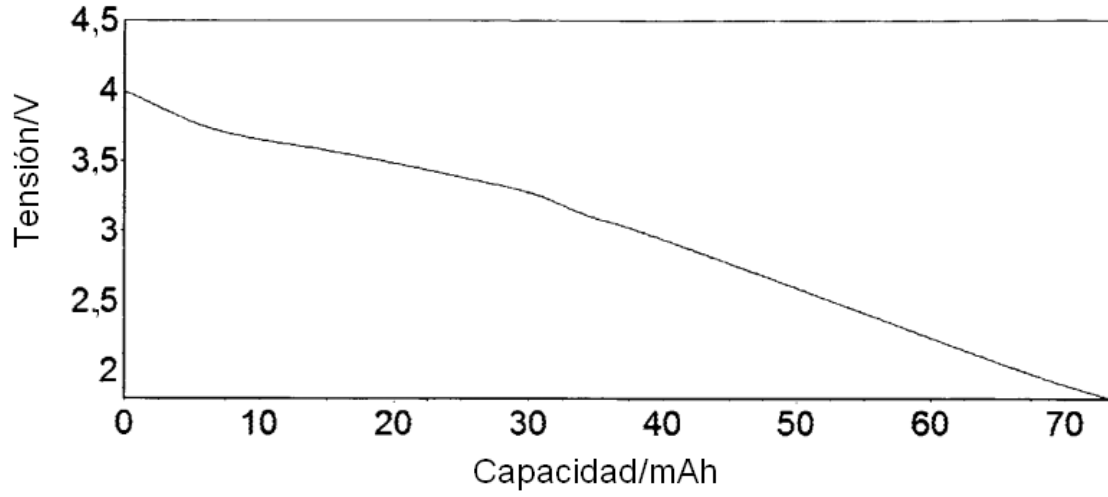


FIGURA 8(B)

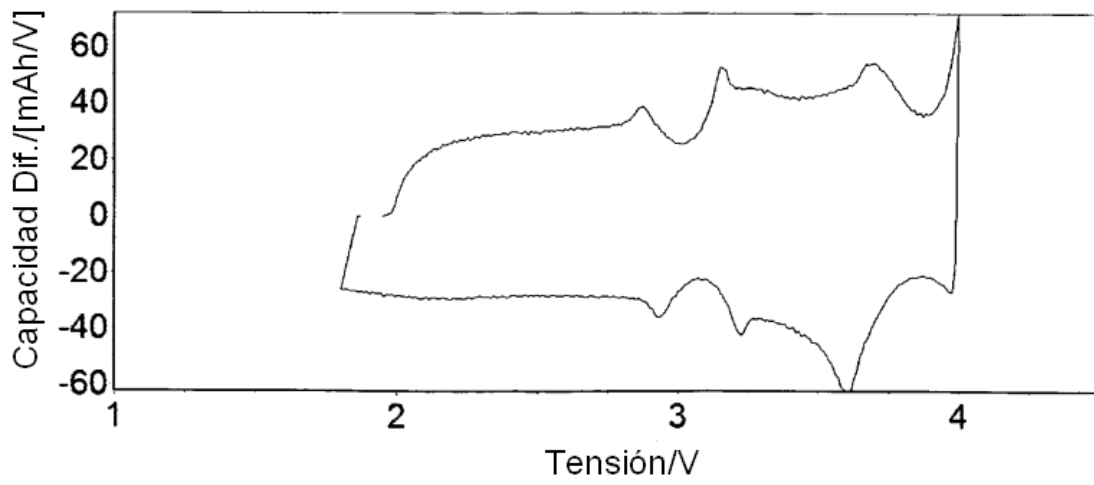


FIGURA 8(C)

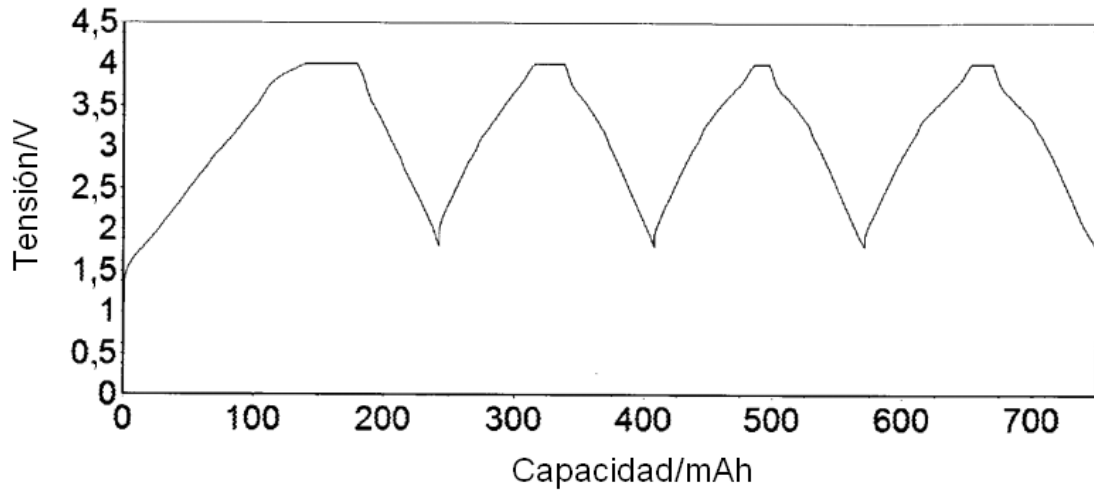


FIGURA 9(A)

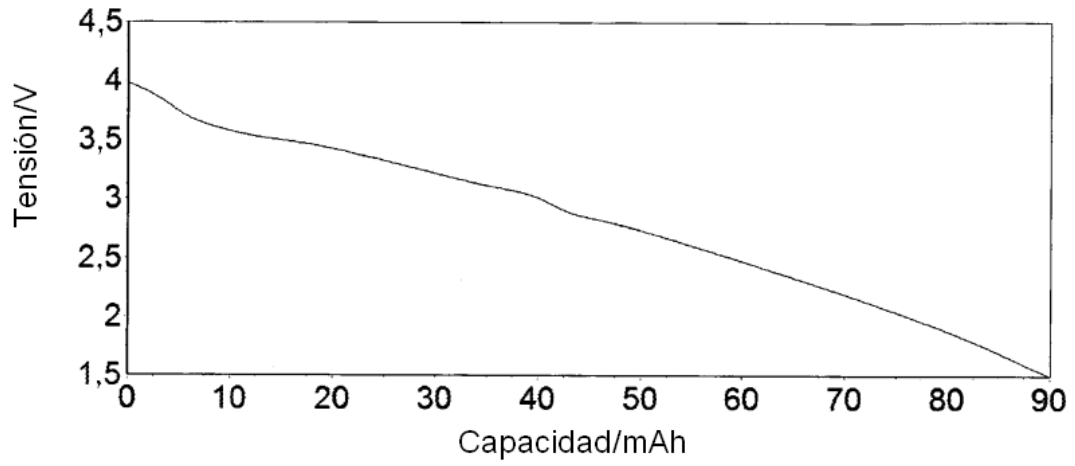


FIGURA 9(B)

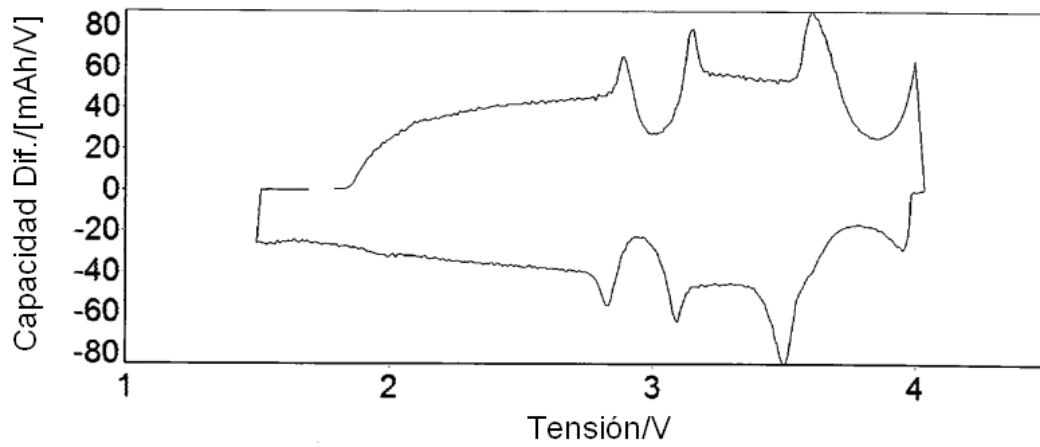


FIGURA 9(C)

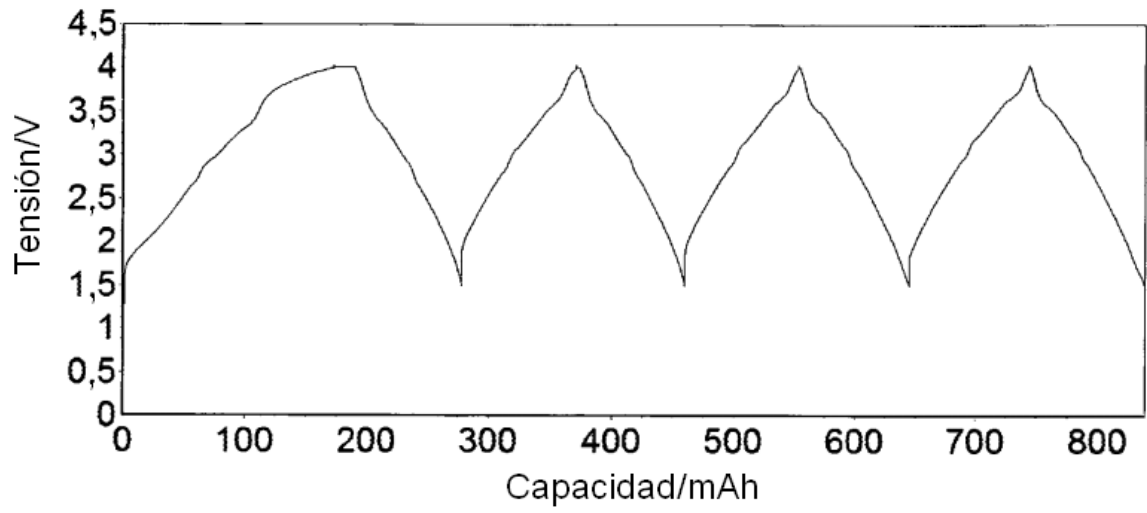


FIGURA 10(A)

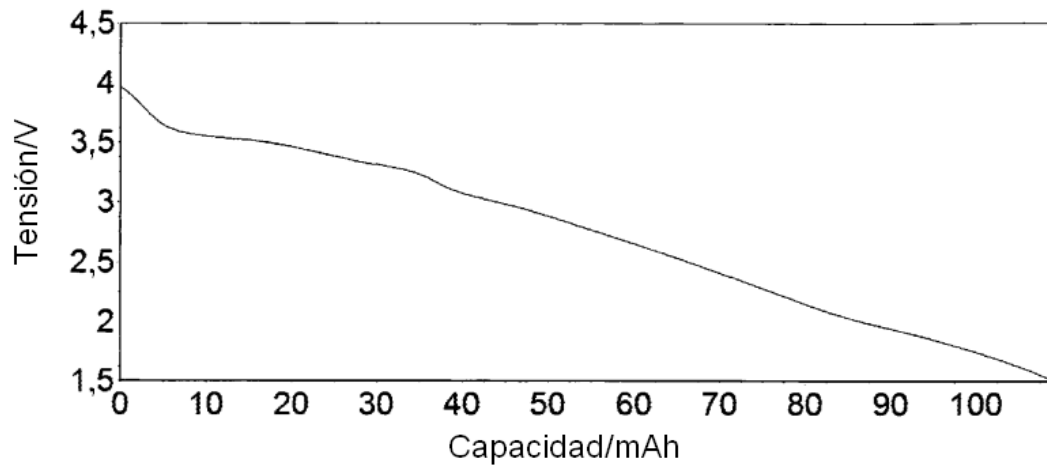


FIGURA 10(B)

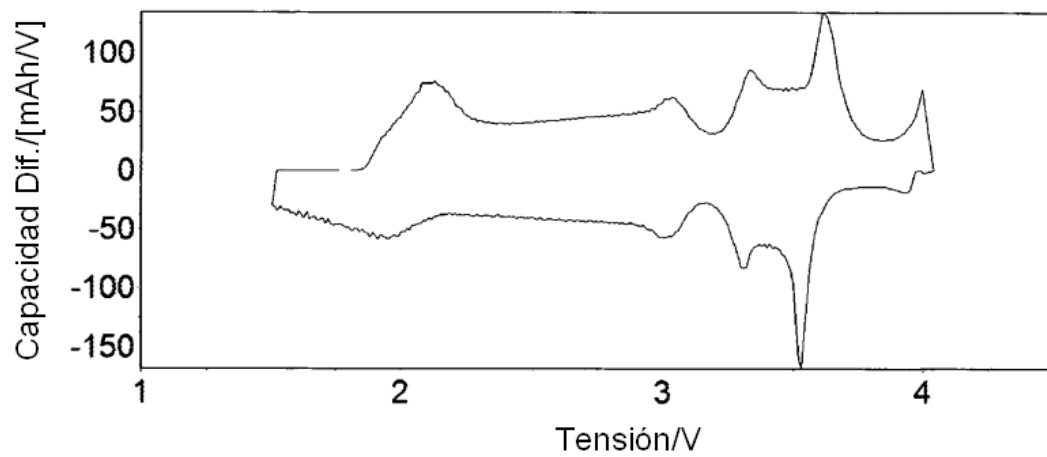


FIGURA 10(C)

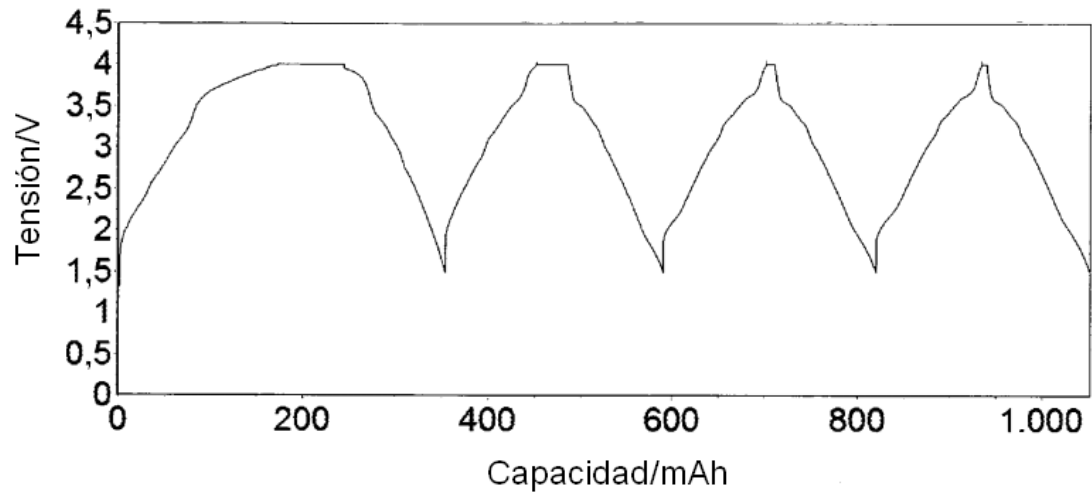


FIGURA 11(A)

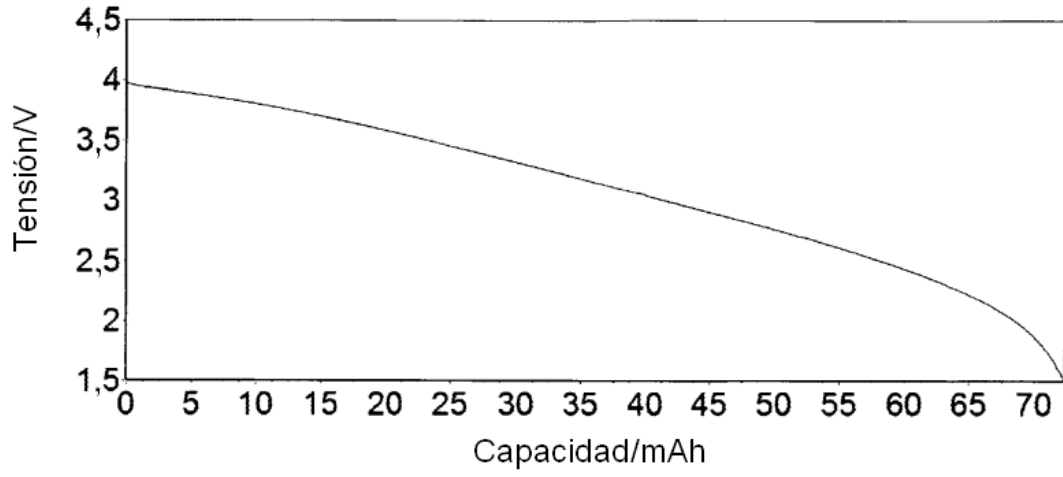


FIGURA 11(B)

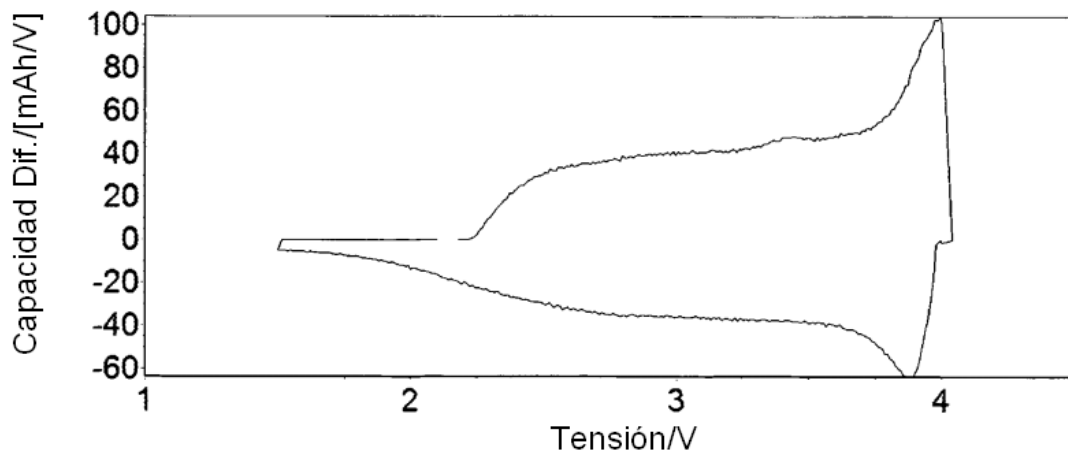


FIGURA 11(C)

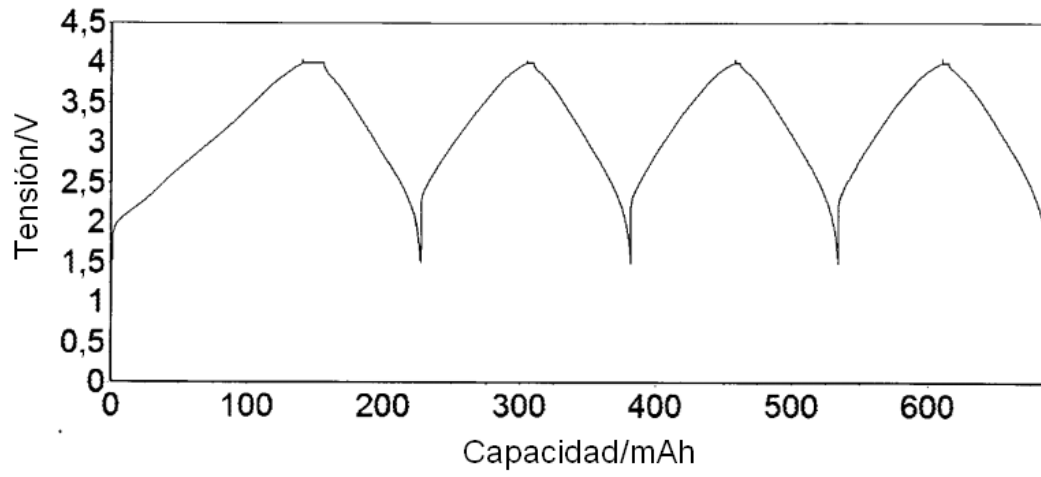
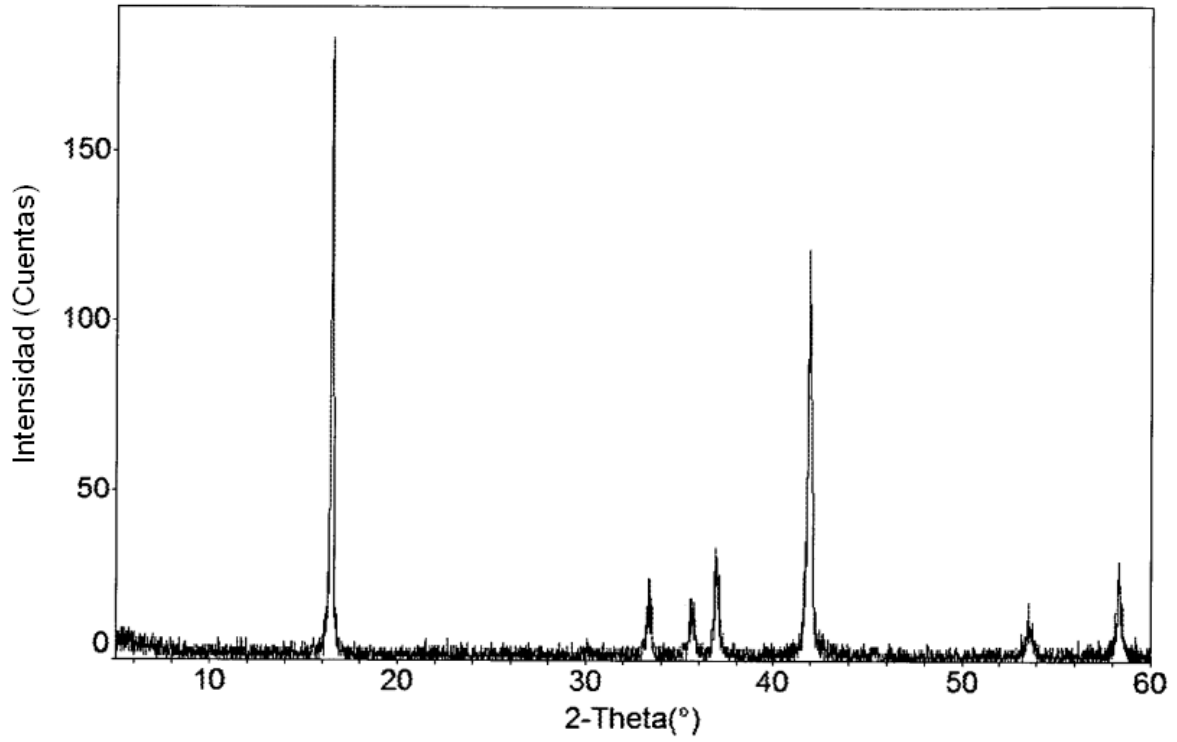
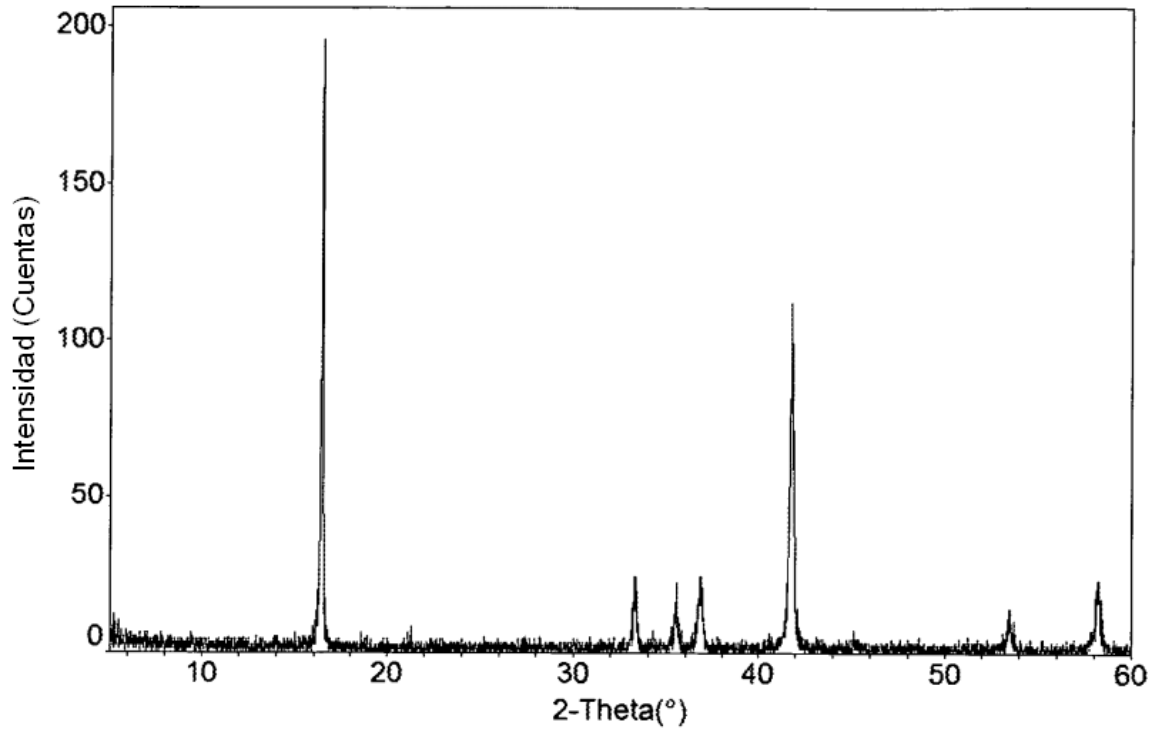


FIGURA 12(A)



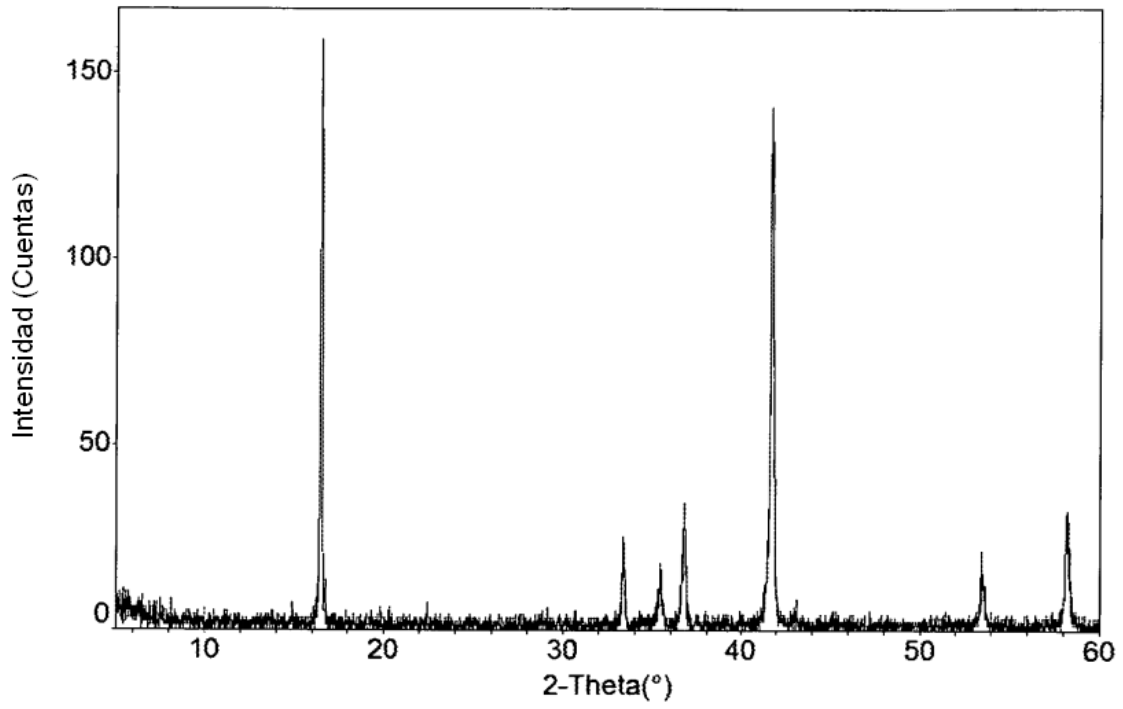
XRD de $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$

FIGURA 12(B)



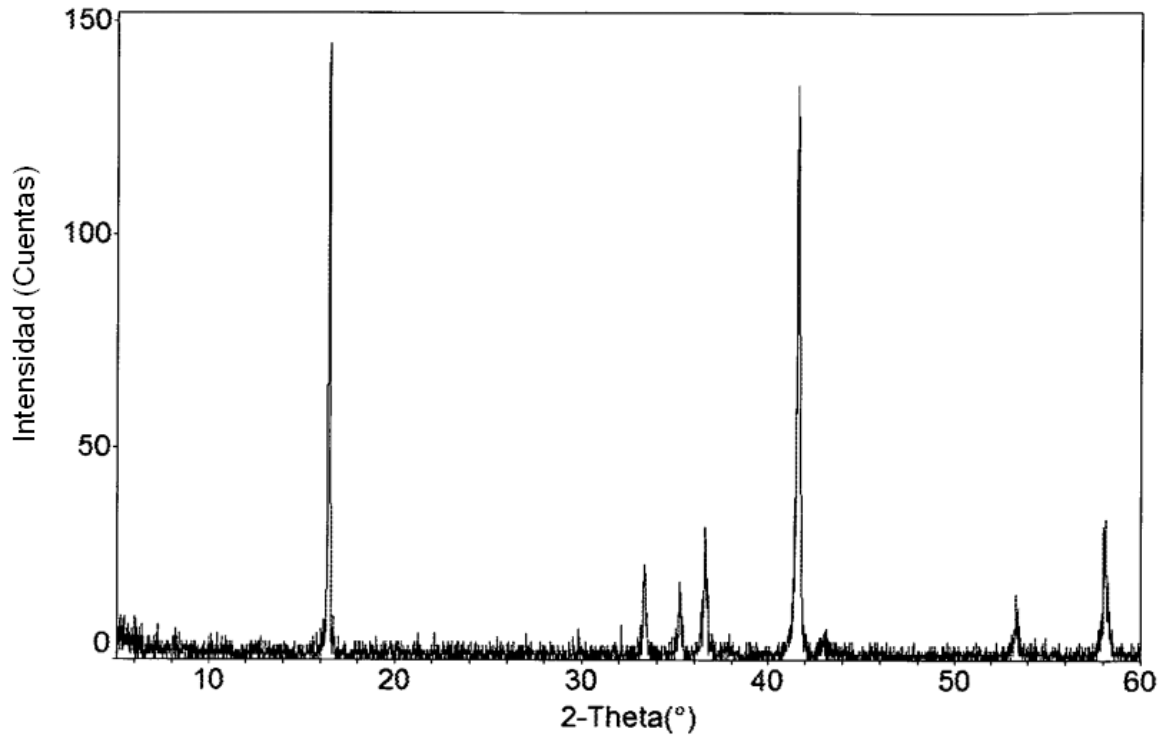
XRD de $\text{NaNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$

FIGURA 12(C)



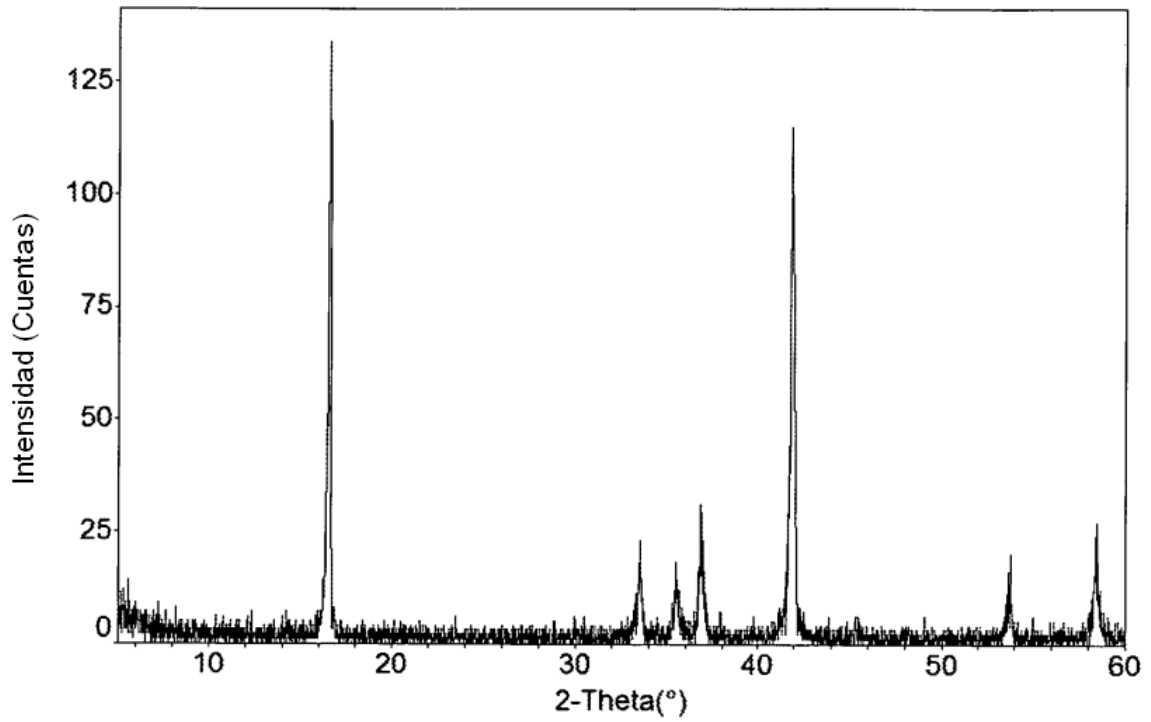
XRD de $\text{NaNi}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$

FIGURA 12(D)



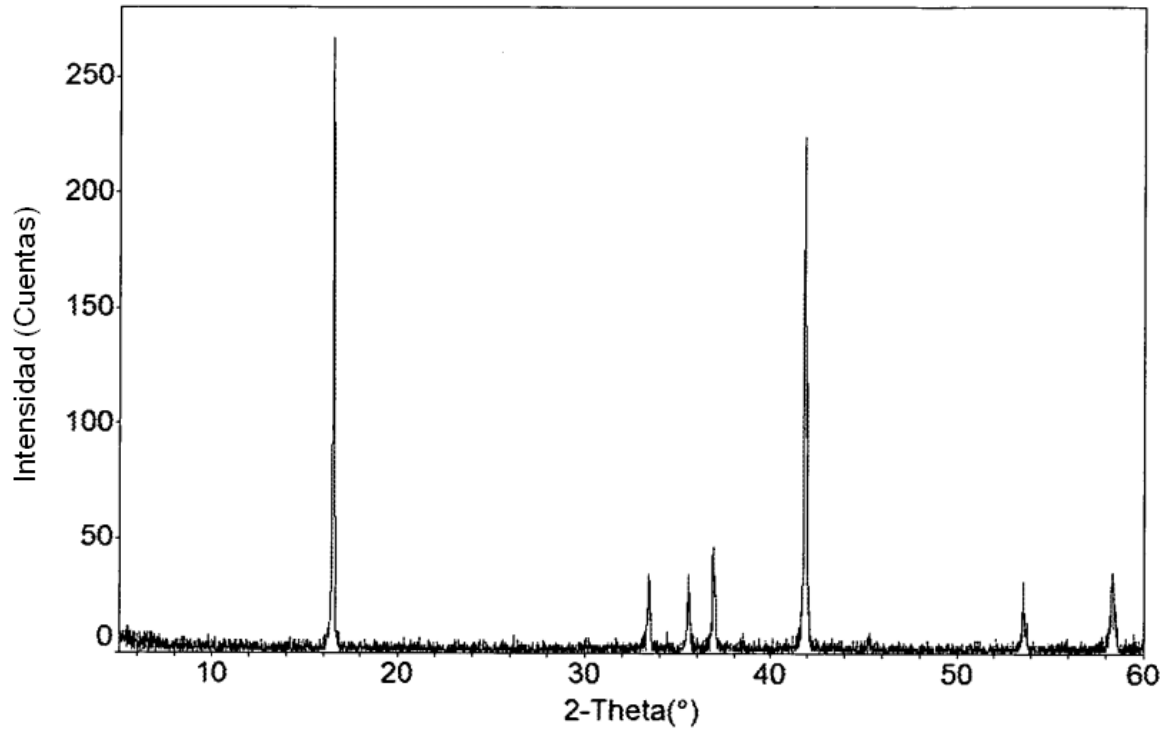
XRD de $\text{NaNi}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_2$

FIGURA 12(E)



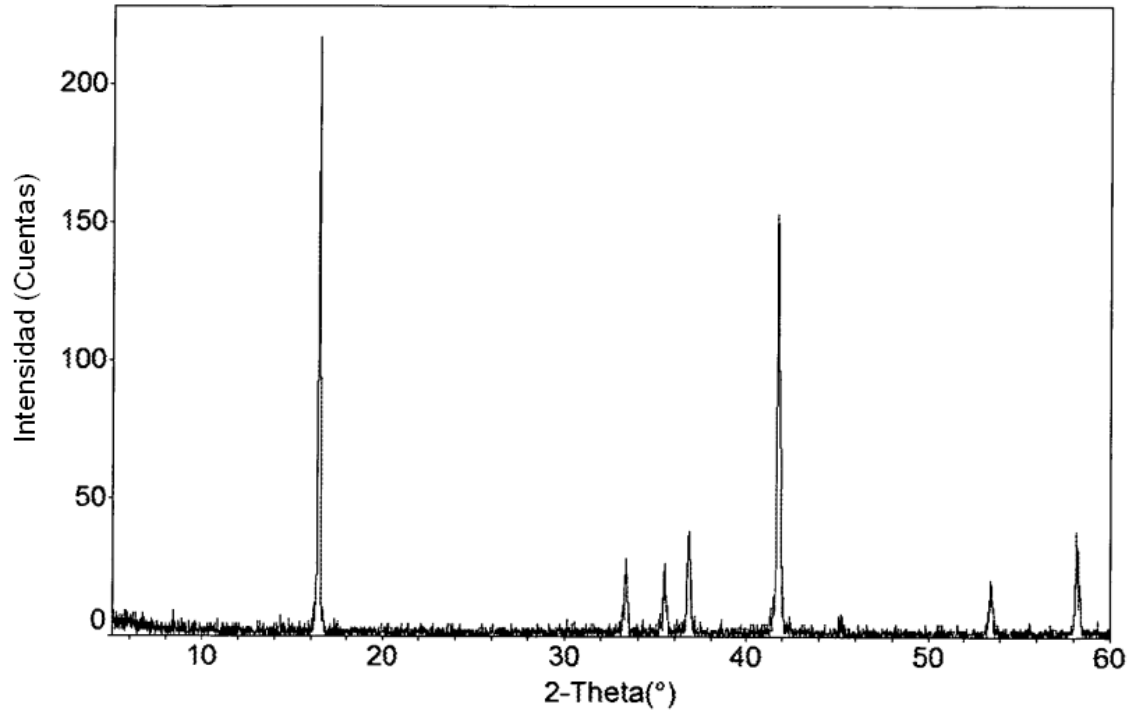
XRD de $\text{NaNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$

FIGURA 12(F)



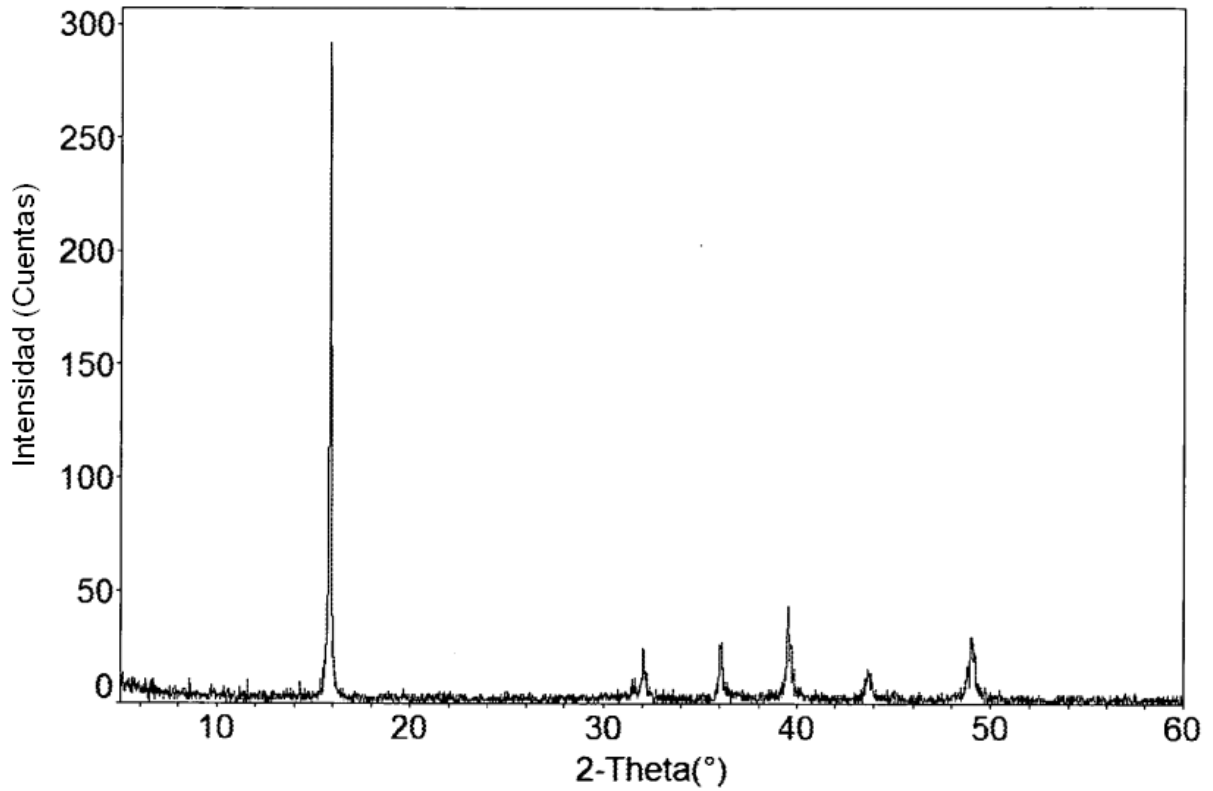
XRD de $\text{NaNi}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$

FIGURA 12(G)



XRD de $\text{NaNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$

FIGURA 13(A)



XRD de $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_{2,05}$

FIGURA 13(B)

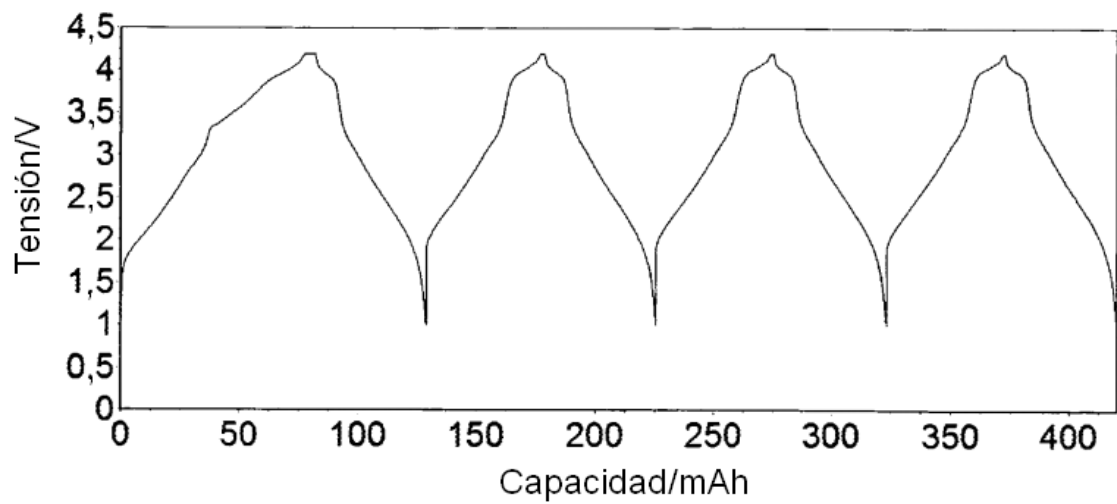


FIGURA 14(A)

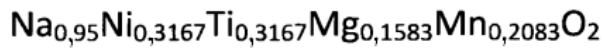
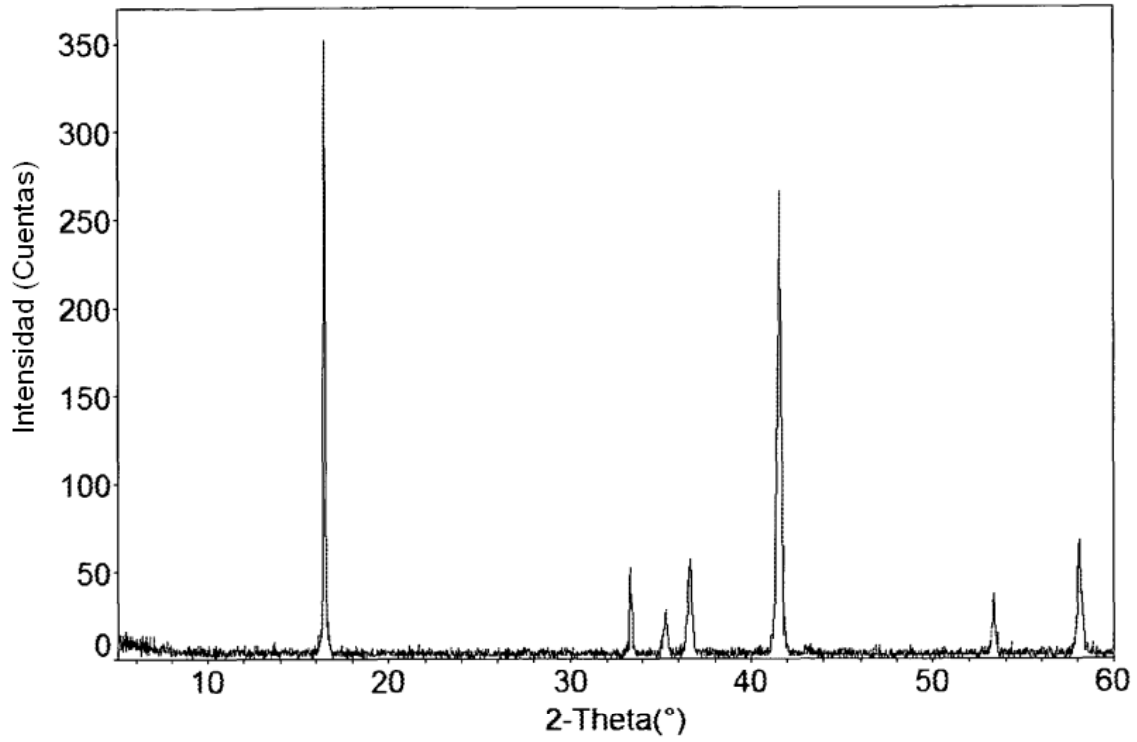


FIGURA 14(B)

