

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 318**

51 Int. Cl.:

H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)
C01B 25/37 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2011 PCT/EP2011/051203**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011 WO11092283**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2011 E 11701509 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2529433**

54 Título: **Procedimiento de producción de un material compuesto de fosfato de hierro y litio y de carbono**

30 Prioridad:

28.01.2010 EP 10151986

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2018

73 Titular/es:

PRAYON (50.0%)
Rue Joseph Wauters 144
4480 Engis, BE y
COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE
(50.0%)

72 Inventor/es:

PATOUX, SÉBASTIEN;
MARTINET, SÉBASTIEN;
LAUNOIS, SÉBASTIEN;
GOURGUE, ALAIN y
GERMEAU, ALAIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 671 318 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

Procedimiento de producción de un material compuesto de fosfato de hierro y litio y de carbono

La invención se refiere a un procedimiento de producción de un material de electrodo compuesto que comprende fosfato de hierro y litio y de carbono, al susodicho material de electrodo, así como a una batería de litio que comprende al menos dos electrodos a base de diferentes materiales activos, uno de los cuales es a base en dicho material de electrodo compuesto que comprende fosfato de hierro y litio, y un electrolito a través del cual los cationes Li^+ tienen la posibilidad de migrar de un electrodo al otro en función de la utilización.

Las baterías de litio se utilizan cada vez más como fuentes de energía autónoma, en particular en equipos portátiles, donde están reemplazando gradualmente a las baterías de níquel-cadmio (NiCd) y níquel-hidruro metálico (NiMH). Esta evolución se explica por la mejora continua del rendimiento de las baterías de litio, que les da así densidades de energía netamente superiores a las ofrecidas por los sectores NiCd y NiMH. Las nuevas generaciones de baterías de litio están ya en vías de desarrollo para aplicaciones cada vez más diversificadas (automóvil híbrido o totalmente eléctrico, almacenamiento de energía de células fotovoltaicas, etc.).

Más específicamente, los compuestos activos de los electrodos utilizados en las baterías comerciales son, para el electrodo positivo, los compuestos laminares tales como LiCoO_2 , LiNiO_2 y las mezclas $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})\text{O}_2$ o compuestos composición de estructura de espinela cercana a LiMn_2O_4 . El electrodo negativo es generalmente carbono (grafito, coque, ...) o posiblemente espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o un metal que forma una aleación con el litio (Sn, Si, ...). Las capacidades específicas teóricas y prácticas de los compuestos de electrodo positivo mencionados son de aproximadamente 275 mAh/g y 140 mAh/g para los óxidos de estructura laminar (LiCoO_2 y LiNiO_2) y 148 mAh/g y 120 mAh/g para la espinela LiMn_2O_4 . En todos los casos, se obtiene una tensión operativa con respecto al litio metálico de aproximadamente 4 voltios.

Por la expresión "capacidad específica teórica" se entiende en el sentido de la invención la capacidad específica expresada en mAh/g calculada por la siguiente fórmula teórica: número de moles de iones Li^+ teóricamente intercambiados entre el electrodo positivo y el electrodo negativo (es decir el número de moles de iones Li^+ teóricamente extraídos de forma reversible el compuesto activo del electrodo positivo) multiplicado por un faraday (96 500 C) dividido por 3.600 segundos y dividido por la masa molar del compuesto en g/mol.

Por la expresión "capacidad específica práctica" se entiende, en el sentido de la invención, la capacidad específica real medida en mAh por gramo del compuesto.

Desde la aparición de las baterías de litio, varias generaciones de materiales de electrodos han hecho su aparición sucesivamente [J. M. Tarascon y M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359-367: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries]. El concepto de inserción/extracción de litio en/a partir de materiales de electrodos se ha extendido hace unos años a estructuras tridimensionales construidas a partir de entidades polianiónicas del tipo XO_n^m (X = P, S, Mo, W ...), de manera que los materiales de estructura de tipo olivina, por ejemplo suscitan actualmente un interés real. A modo de ejemplo, la patente FR2848205 reivindica la utilización de fosfato de hierro y litio dopado con boro como material activo del electrodo positivo, tal como $\text{LiFe}_{0,95}\text{B}_{0,033}\text{PO}_4$.

Para responder a los nuevos mercados de automóviles híbridos y eléctricos, y la energía solar fotovoltaica, por ejemplo, la industria de las baterías de iones de litio, generalmente basada en el par LiCoO_2 /grafito (electrodo positivo/electrodo negativo), deberá modificarse. Las limitaciones de coste y volumen de producción, rendimientos en potencia y seguridad requieren el abandono, entre otras cosas, del compuesto activo del electrodo positivo LiCoO_2 (y sus derivados) utilizado hasta ahora. Con esta intención, LiFePO_4 , el fosfato de hierro y litio o fosfato de hierro y litio y sus derivados, de estructura de tipo olivina, se imponen actualmente como alternativa al LiCoO_2 y otros óxidos laminares y espinelas convencionales como material de electrodo positivo de las baterías de iones litio.

Hasta la fecha, existen numerosos procesos de fabricación de fosfato de hierro y litio LiFePO_4 , como por ejemplo, los descritos en el documento EP1261050. Este documento muestra una mezcla de una solución acuosa de nitrato de hierro (III) con una cantidad equimolar de fosfato de litio. La mezcla se somete a continuación a evaporación para obtener una mezcla homogénea de precursores que contienen Li, Fe y PO_4 en las cantidades estequiométricas del LiFePO_4 . El hierro (III) se reduce luego a hierro (II) durante una etapa de recocido, opcionalmente con molienda. El compuesto LiFePO_4 formado así por recocido está en forma de partículas cuyos tamaños difieren dependiendo de la temperatura de recocido.

El LiFePO_4 se mezcla posteriormente con negro de acetileno y el conjunto se muele en un molino de bolas de laboratorio para formar partículas de LiFePO_4 recubiertas de carbono. La capacidad específica práctica del polvo obtenido es de 114 mAh/g, que sigue siendo muy baja para una velocidad de carga/descarga de C/5.

Existen asimismo otros procedimientos de fabricación de este material de cátodo. Sin embargo, actualmente ninguno de estos métodos puede usarse para una producción industrial rentable para producir un material de cátodo que tenga rendimientos electroquímicos utilizables en las aplicaciones deseadas. De hecho, ya sea que el proceso de fabricación no es industrializable, o el material obtenido no es lo suficientemente potente y seguramente no en aplicaciones de electrodos gruesos. Los fosfatos de hierro y litio se han utilizado desde hace algunos años en algunas baterías comerciales para herramientas portátiles. A pesar de sus ventajas, estos fosfatos de hierro aún no permiten alcanzar altas densidades de energía. Las rendimientos han sido de 100 a 120 Wh/kg a escala de la celda

de Li-ion (es decir, una batería en la que el ion litio del cátodo se intercambia de manera reversible entre el cátodo y el ánodo, mediante la utilización o de un electrolito que comprende una sal de litio) (electrodo positivo a base de LiFePO_4 , y electrodo negativo a base de carbono), frente a 160 a 180 Wh/kg para una celda convencional (es decir, una única batería de litio-óxido de cobalto/carbono).

5 Por lo tanto, hay necesidad de producir un material de electrodo compuesto de fosfato de hierro y litio capaz de alcanzar una densidad de energía práctica de más de 140 Wh/kg en la celda de iones de litio a partir de la cual los electrodos gruesos son manejables a escala industrial, a diferencia de los procesos de fabricación a escala de laboratorio.

10 La presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para producir un material de electrodo compuesto de fosfato de hierro y litio y carbono, tal como el definido en las reivindicaciones.

Un procedimiento de fabricación del mismo tipo se conoce por ejemplo en el documento EP 1.195.827 y en el documento WO 2008/067677. El documento EP 1.195.827 enseña la adición de carbono, por ejemplo negro de carbono o grafito) en cualquier etapa antes de la calcinación y realizar una etapa de compresión entre la molienda y la calcinación.

15 Además, este documento muestra un tiempo de molienda de aproximadamente 10 horas, dependiendo de los diferentes materiales de cátodo fabricados. Sin embargo, dicho tiempo de molienda no permite una producción industrial del material del electrodo, a lo sumo una fabricación a escala de laboratorio, particularmente en vista de la coyuntura actual que tiende a reducir los consumos de energía y las emisiones de contaminantes. Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollar un procedimiento para producir un material de electrodo que consuma menos energía y, por lo tanto, que sea aplicable industrialmente permitiendo alcanzar rendimientos electroquímicos satisfactorios, tal como el de un material de electrodo compuesto de fosfato de hierro y litio y carbono que permite alcanzar una densidad de energía práctica superior a 140 Wh/g en la célula de iones Li.

20 Otro documento que da a conocer las etapas mencionadas anteriormente es el documento WO2009/117871. Este documento da a conocer una etapa de sinterización de precursores a base de litio, hierro, fosfato y carbono y a continuación una mezcla de un material que contiene carbono con primer producto de la sinterización. Posteriormente, se realiza una segunda etapa de sinterización a una segunda temperatura en la mezcla para obtener el material deseado. De esta forma, el carbono que puede actuar como agente reductor durante la primera sinterización se distribuye uniformemente entre los precursores químicos antes de la primera sinterización. La segunda adición de carbono permite asegurar un recubrimiento de la superficie de los cristales de fosfato de hierro y litio así formados. Este recubrimiento carbonoso proporciona una superficie conductora y contribuye a limitar el tamaño de los cristales de fosfato de hierro y litio y favorece la uniformidad deseada del tamaño del cristal. Este documento da a conocer además, entre las etapas de sinterización, realizar preferentemente una etapa de molienda y proporciona una cantidad de moliendas diferentes posibles que van desde la molienda manual a la molienda con bolas y velocidades de rotación tan diversas como de 30 a 400 rev/min. En los ejemplos, se lleva a cabo una etapa de molienda de precursores en la que se utiliza un molino de bolas convencional durante aproximadamente 10-12 horas para obtener un tamaño de partícula de entre 1 y 3 μm .

35 Este tipo de duración de la molienda es, como se mencionó anteriormente, inadecuado a escala industrial de fabricación de un material de cátodo que tiene una densidad de energía superior a 140 Wh/kg, y esto también cuando se producen electrodos gruesos.

40 Otro documento es el documento EP 1.193.783 que produce un fosfato de hierro y litio que tiene un tamaño de partícula inferior a 3,1 μm para obtener una superficie específica BET que es superior a 10,3 m^2/g . Esto permite, lo dado a conocer en este documento, mejorar el área de contacto entre el material del cátodo producido y el material eléctricamente conductor para mejorar la conductividad electrónica del propio material del cátodo. Desafortunadamente, según este documento, la fabricación de fosfato de hierro y litio se lleva a cabo a escala de laboratorio y el producto solo se ha probado en pilas botón.

45 Por lo tanto, todavía hay necesidad de poder producir un fosfato de hierro y litio a escala industrial y que pueda proporcionar una densidad de energía superior a 140 Wh / kg, incluso en forma de electrodos gruesos.

50 Para resolver este problema y obtener por lo tanto un material de electrodo compuesto de fosfato de hierro y litio y carbono que permite alcanzar una densidad de energía superior a 140 Wh/kg, posible para fabricar a nivel industrial, es decir, cuyo proceso de producción permite una determinada rentabilidad y que es preferentemente en continuo, es necesario optimizar el proceso de producción del material compuesto para luego poder optimizar las etapas de fabricación de electrodos y celdas electroquímicas.

Al final del proceso de producción, es oportuno obtener un material compuesto de electrodo cuyas características físico-químicas permitan la configuración de los electrodos, en particular de electrodos gruesos.

55 En efecto, como se mencionó anteriormente, además de ser suficientemente rentable y por lo tanto industrialmente factible, el procedimiento según la invención debe permitir realizar electrodos gruesos que tienen una capacidad superficial alta (mAh/cm^2). Por ejemplo, se puede deducir de los ejemplos descritos en la patente EP 1.195.827, una capacidad de superficie entre 0,5 y 1 mAh/cm^2 , que es insuficiente para producir a partir de este material compuesto de electrodo células de Li-ion con alta densidad de energía. Este último dicta los rendimientos intrínsecos de la

batería; en particular la densidad de energía. A diferencia de LiCoO_2 , el compuesto LiFePO_4 no está, por ejemplo, generalmente adaptado a la realización de dichos electrodos.

Por los términos fosfato de hierro y litio o LiFePO_4 se entiende en general cualquier compuesto a base de fosfato de hierro y litio, solo o mezclado, o también parcialmente sustituido como los fosfatos de hierro y litio dopados. Un ejemplo en el sentido de la invención de dicho fosfato de hierro y litio dopado es el fosfato de hierro y litio dopado con boro.

Por lo tanto, hay necesidad de obtener un material de electrodo compuesto que permita producir electrodos gruesos que tengan una alta capacidad superficial, para proporcionar a la celda electroquímica una alta densidad de energía práctica y cuyo proceso de fabricación sea industrialmente factible.

10 El documento US 2009/061314 A1 constituye igualmente una referencia de la técnica anterior.

El procedimiento según la invención se caracteriza porque dicha molienda es una nanomolienda industrial con bolas de alta energía con una duración predeterminada suficiente para dar a la mezcla de precursores suficiente energía de activación mecánica para obtener agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas, presentando dichas partículas nanométricas un tamaño máximo medido por microscopía para la transmisión inferior a 50 nm y presentando dichos agregados mixtos micrométricos un tamaño medio (D50) medido por granulometría láser en metanol comprendido entre 0,5 y 60 μm , preferentemente entre 1 y 45 μm y más preferentemente de 2 a 15 μm , y porque la calcinación se efectúa en dicha mezcla molida de agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas.

Por las expresiones "nanomolienda con bolas de alta energía", "mecanosíntesis", "síntesis o activación mecanoquímica", "nanomolienda" "nanoestructuración" o también "aleación mecánica", que podrán emplearse en la presente descripción indistintamente, se entiende cualquier procedimiento en el que la agitación del medio de molienda (generalmente bolas) produce choques que conducen no sólo a la fractura de granos de polvo a escala nanométrica (obtención de partículas nanométricas) sino también a su resoldadura a escala atómica por un mecanismo de tipo microforjado o soldadura por difusión (formación de agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas). La nanomolienda según la invención debe por lo tanto ser eficiente para que sea realmente de alta energía, es decir exenta de colmatación para que la nanomolienda transmita la energía proporcionada de las bolas al material a moler y sin que los choques sean ineficaces a causa de la colmatación.

Además, según la invención, la nanomolienda es una etapa de nanomolienda industrial, es decir, para producir el material del cátodo según la invención a escala industrial, de manera rentable, es decir, que permite producir un flujo de materia superior a 1 kg/h, y preferentemente de al menos 3 kg/h, incluso de al menos 5 kg/h, incluso de al menos 10 kg/h y de la forma más preferente de al menos 15 kg/h.

Durante la molienda con bolas de alta energía, la molienda proporciona por lo tanto al polvo una alta energía por unidad de tiempo que puede estimarse en más de 125 kJ/h, preferentemente más de 150 kJ/h, más preferentemente más de 175kJ/h, más especialmente de aproximadamente 200 kJ/h por kg de polvo a moler a fin de obtener la formación de agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas generalmente en menos de dos horas mientras se mantiene una capacidad específica de mayor material superior a 150 mAh/g al final del proceso.

El tiempo de molienda medio de la mezcla de precursores según la invención es, por lo tanto, función de la velocidad relativa de las bolas y de la cantidad de material. En ausencia de colmatación, si se considera una velocidad relativa máxima de las bolas de 8 m/s, tardará alrededor de 30 minutos en la molienda, una velocidad relativa máxima cercana a 6 m/s requerirá un tiempo de molienda de aproximadamente 45 minutos, mientras que una velocidad relativa de las bolas de aproximadamente 11 a 14 m/s requerirá un tiempo de molienda de 10 a 20 minutos. Los tiempos de molienda mencionados aquí no son más que los tiempos dados para obtener la activación mecanoquímica más allá de los cuales la proporción de energía consumida por la molienda ya no aporta una característica complementaria al producto molido.

Por supuesto, no hay nada que impida prolongar la molienda por más tiempo que los valores mencionados anteriormente, si la energía óptima no es crucial. En algunos casos, una velocidad relativa de las bolas comprendida entre 2 y 3 m/s durante un período de 2 a 4 horas también resulta ser un compromiso aceptable para el consumo de energía de esta etapa de nanomolienda, siempre que la energía suministrada por unidad de tiempo al material a moler sea suficiente para que la molienda pueda calificarse como una molienda de alta energía y para dar de esta manera al polvo energía suficiente para fraccionarlo en nanopartículas y resoldarlo en agregados micrométricos.

Por lo tanto, se apelará en el sentido de la invención que "duración de molienda predeterminada suficiente para dar a la mezcla de precursores suficiente energía de activación mecánica para obtener agregados micrométricos mixtos de partículas nanométricas" es el tiempo suficiente para obtener el estado de molienda deseado a saber los agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas. Esta duración predeterminada es, por lo tanto, función del tipo de molino (velocidad máxima de las bolas, geometría del molino, eficacia de la transferencia de energía al material, medio de molienda utilizado, etc.). En cualquier caso, la duración de la molienda generalmente será de entre 5 minutos y 5 horas dependiendo de los molinos utilizados.

Por consiguiente, la nanomolienda industrial de alta energía según la invención se lleva a cabo convenientemente en un molino de alta energía seleccionado en el grupo de los molinos de bolas ATR o PULVIS, molinos por mecano-

fusión NOBILTA o AMS, comercializados por la empresa Hosokawa Alpine, el molino Attritor comercializado por Union Process, el molino LME o LMZ comercializado por la empresa Netzsch y el molino Simoloyer® comercializado por la empresa Zoz GmbH.

5 Por las expresiones "velocidad relativa de las bolas" se entiende, en el sentido de la invención, la velocidad lineal de las bolas con respecto a una referencia relacionada con la cámara de molienda, pudiendo ser esta última fija o en movimiento dependiendo del tipo de molino.

10 En el sentido de la invención por la expresión "agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas" se entiende agregados cuyo tamaño medio (D50) medido por granulometría láser en metanol está comprendido entre 0,5 y 60 μm , preferentemente entre 1 y 45 μm y más preferentemente de 2 a 15 μm , cuya composición química a escala del agregado es idéntica de un agregado a otro, y están constituidos por un conjunto soldado de partículas de tamaños nanométricos de todos los polvos de la mezcla de precursores a moler cuando la expresión se emplea para describir la morfología del producto antes de la etapa de calcinación, o están constituidos por un conjunto soldado de partículas de tamaños nanométricos del material compuesto del electrodo cuando la expresión se emplea para describir la morfología del producto después de la etapa de calcinación.

15 En el sentido de la invención, por la expresión "partículas nanométricas" se entiende partículas cuyo tamaño máximo medido por microscopía de transmisión es inferior a 50 nm.

20 Dicha molienda se obtiene, por ejemplo, mediante un dispositivo como el descrito en la patente US 5.464.163. De esta forma, la molienda confiere energía de molienda debido a las colisiones de las partículas y permite obtener partículas nanométricas más finas y esencialmente más rápidamente que en las etapas de molienda convencionales. Estas colisiones también permiten resoldar las partículas nanométricas entre ellas para formar agregados cuyo tamaño depende del equilibrio estadístico entre la frecuencia de incidencia de los choques "fracturadores" y la de los choques "resoldadores".

25 De esta manera, los agregados son disposiciones de polvo molido particularmente óptimas para obtener la conformación previa, lo que permitirá, en una etapa posterior una fabricación de electrodos más gruesos que los del estado de la técnica. De esta manera, dado que los dos factores (densidad del polvo sacudido y espesor) alcanzan valores óptimos, la capacidad superficial que depende linealmente de su producto es necesariamente también óptima y en cualquier caso mucho mayor que las descritas en las diversas publicaciones sobre el tema.

30 En efecto, la capacidad superficial (que es el resultado del producto de la capacidad específica en mAh/g por la densidad prensada en g/cm^3 y el grosor del electrodo en cm) se considera satisfactoria cuando la densidad presionada en g/cm^3 y el espesor del electrodo alcanzan ambos los óptimos. La capacidad de superficie se considerará satisfactoria cuando sea superior a 2 mAh/cm², preferentemente superior a 3 mAh/cm².

35 Estos granos micrométricos agregados de partículas nanométricas permiten por lo tanto obtener densidades más altas en el material compuesto según la invención lo que permite por lo tanto conseguir mejores rendimientos tanto en el electrodo como en la celda y son producidos además por un proceso que consume mucha menos energía, que requiere tiempos reducidos de molienda (por ejemplo, de 10 horas a menos de cuatro horas, preferentemente de menos de dos horas) ya que el rendimiento energético para un molino que permite la nanomolienda es superior al de los molinillos convencionales que no permiten la nanomolienda en condiciones normales de utilización (tiempos de molienda razonables, consumo energético).

40 El rendimiento energético de la etapa de nanomolienda puede ser función de la geometría del molino, del tamaño de las bolas, del material de las perlas, del medio de molienda, de la velocidad relativa máxima del medio de molienda, etc. Por ejemplo, si se tiene en cuenta el parámetro "velocidad relativa máxima del medio de molienda", es beneficioso que esta "velocidad relativa" elevada permita particularmente generar choques de energía suficiente para evitar que el polvo forme depósitos (colmatación) en los elementos del medio de molienda (paredes de la cámara de molienda, bolas y opcionalmente brazos o paletas de agitación). La constitución de dichos depósitos reduce considerablemente la eficacia de la molienda por las razones siguientes:

- al disminuir la cantidad de polvo libre, el número de impactos bola/bola o bola/pared sin que aumenten los granos de polvo, lo que aumenta la proporción de disipación térmica generada por los impactos
- los polvos atrapados en dichos depósitos reciben menos energía mecánica que los polvos que quedan libres debido a que los depósitos pueden disipar una parte de la energía de los choques (por amortización o transmisión a los sustratos)
- los polvos atrapados en dichos depósitos son difícilmente recuperables y generalmente necesitan una intervención manual, lo que reduce significativamente el tiempo de utilización efectivo del molino o en defecto limita la cantidad de polvo recuperado.

55 Si la etapa de nanomolienda se combina con otras técnicas que permiten eliminar el colmatado del molino, en este caso, por ejemplo, es concebible según la invención utilizar nanomolinos de alta energía a velocidades relativas máximas del medio de molienda inferiores como de 2 a 4 m/s, siempre que la energía transmitida al polvo durante la etapa de molienda sea suficiente para proporcionar choques de fracturación y choques de resoldadura, para obtener agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas del material del cátodo, todo con una duración de molienda industrialmente explotable.

En una realización preferida del procedimiento según la invención, dicha etapa de molienda se realiza durante menos de media hora y preferentemente durante aproximadamente 15 minutos, lo que permite mejorar aún más el impacto ambiental y de consumo de energía del procedimiento según la invención.

5 En algunas realizaciones según la invención, los granos micrométricos de partículas nanométricas tienen un tamaño medio (D50) medido por granulometría láser en metanol comprendido entre 30 y 60 μm . En este caso, después de la calcinación del producto, se realiza una etapa complementaria de molienda convencional, para romper los aglomerados de granos micrométricos de partículas nanométricas. Estos aglomerados no constituyen un material difícil de moler, un simple molido como un molido por impactos acoplado a una clasificación es suficiente.

10 Convenientemente, dicha etapa de calcinación tiene una duración de menos de 2 horas, preferentemente de menos de una hora y más preferentemente de menos de media hora.

De esto se desprende que, además de permitir una etapa de molienda sustancialmente acortado, más rentable del punto de vista del rendimiento energético, el efecto obtenido sobre la finura de los granos del material del electrodo antes de la calcinación permite asimismo reducir drásticamente la duración de la etapa de calcinación conduciendo de esta manera a un proceso de fabricación completo aún menos contaminante y aún menos consumidor de energía. Se recuerda a todos los fines prácticos que numerosos procesos de calcinación tienen duraciones sustancialmente iguales a un período de tiempo comprendido entre 5 y 10 horas.

En una realización preferida del procedimiento según la invención, dicha mezcla de precursores contiene también una fuente de boro tal como el fosfato de boro, carburo de boro o su mezcla y dicho material compuesto de fosfato de hierro y litio y carbono es un material compuesto de fosfato de hierro y litio dopado con boro y carbono.

20 En este caso, la fórmula del producto obtenido es preferentemente $\text{LiFe}_\beta\text{B}_\gamma\text{PO}_4/\text{C}$ con $0 < \gamma/\beta \leq 0,1$ y $\gamma + \beta < 1$.

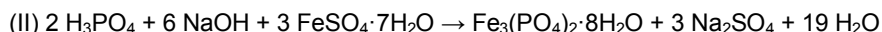
El boro se inserta entonces en la estructura cristalina del LiFePO_4 en sustitución de una parte de los átomos de hierro, creando así algunas carencias catiónicas en el seno del material ($\gamma + \beta < 1$). Esta modificación estructural del LiFePO_4 daría como resultado una mejora notable en la conductividad eléctrica del material.

25 En una realización ventajosa según la invención, el procedimiento comprende antes de formar dicha mezcla de precursores, una etapa de síntesis del fosfato de litio por neutralización del hidróxido de litio con ácido fosfórico en un medio acuoso y temperatura ambiente, según la reacción (I).



30 Por ejemplo, y preferentemente, el hidróxido de litio se obtiene disolviendo el hidróxido de litio en agua, mientras que el ácido fosfórico se agrega poco a poco, a una velocidad controlada y con agitación. El fosfato de litio así obtenido se decanta, filtra, lava y luego seca.

A modo de ejemplo, en el método según la invención, dicho fosfato de hierro (II) se sintetiza a temperatura ambiente por reacción en medio acuoso de sulfato de hierro (II) con DSP (fosfato disódico), según reacción (II).



35 Como se puede constatar, el fosfato disódico se prepara, por ejemplo *in situ* por neutralización parcial del ácido fosfórico con la cantidad apropiada de sosa cáustica y se añade una solución acuosa de sulfato de hierro (II) a una velocidad controlada y en agitación. Preferentemente, el pH se ajusta continuamente mediante la adición de sosa cáustica. En una variante según la invención, la sosa cáustica se reemplaza por otra base convencional. Más preferentemente, el medio de reacción se mantiene en agitación después de la adición de los reactivos. El precipitado de fosfato de hierro (II) así obtenido se decanta, filtra, lava y seca a vacío y la temperatura del producto se mantiene por debajo de 60°C.

40 De manera particularmente ventajosa, el procedimiento según la invención comprende una desgasificación del agua burbujeando argón y una inertización del equipo utilizado para evitar la oxidación del hierro (II) en hierro (III). Por ejemplo, los depósitos de reacción, el filtro secador para secar el precipitado formado también se colocan bajo una atmósfera inerte con argón o posiblemente con nitrógeno, o incluso posiblemente con dióxido de carbono.

45 Preferentemente, la molienda también se lleva a cabo en una atmósfera inerte (argón, CO_2 o nitrógeno) o a vacío estático (<0,1 mbar) para mantener el fosfato de hierro en un estado predominantemente reducido (% Fe (II) > % Fe (III)) limitando su oxidación que está favorecida por el calor generado durante la operación de molienda (disipación térmica de los choques, reabsorción del agua evaporada de los precursores, etc.) por la presencia de vapor de agua resultante de la evaporación del agua contenida en los precursores. El hecho de conservar el fosfato de hierro en un estado predominantemente reducido después de la molienda permite limitar la cantidad de precursor de carbono que se consumirá como agente reductor durante la calcinación y por lo tanto limitar la cantidad de precursor de carbono a añadir a la mezcla a moler, y evita, en caso de cantidad insuficiente de precursor de carbono, obtener compuestos impuros en el material compuesto final, que tendrían consecuencias negativas en los rendimientos electroquímicos del material compuesto.

55 Preferiblemente, en el procedimiento según la invención, la calcinación se lleva a cabo en atmósfera inerte de argón para evitar tanto como sea posible la oxidación del fosfato de hierro (II) al inicio de la calcinación y para permitir la obtención de condiciones reductoras durante la descomposición térmica del precursor de carbono (por emisión de

CO y H₂). La calcinación tiene lugar preferiblemente a una temperatura entre 550°C y 800°C y preferentemente alrededor de 600°C durante 10 a 20 minutos y preferentemente durante 15 minutos. En cualquier caso, la temperatura de calcinación debe ser inferior a la temperatura de fusión de uno de los precursores.

5 Preferentemente, dicho material que contiene carbono es celulosa, lo que permite, por la naturaleza de la fuente de carbono añadida durante la síntesis, limitar el crecimiento cristalino de los granos de LiFe_βB_γPO₄ y proporciona una determinada porosidad al material. En efecto, la descomposición de la celulosa durante la etapa de calcinación, preferentemente muy corta permite una distribución muy homogénea del carbono en el material del electrodo compuesto así obtenido y mejora de esta manera la conductividad y por lo tanto los rendimientos electroquímicos del material compuesto del electrodo según la invención.

10 Otras realizaciones del procedimiento según la invención se mencionan en las reivindicaciones adjuntas. El material de electrodo resultante del procedimiento de la invención se caracteriza porque se presenta en forma de agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas, presentando dichas partículas nanométricas un tamaño máximo medido por microscopia en transmisión inferior a 50 nm y presentando dichos agregados mixtos micrométricos un tamaño medio (D50) medido por granulometría láser en metanol comprendido entre 0,5 y 60 μm, preferentemente
15 entre 1 y 45 μm y de manera más preferente de 2 a 15 μm, más preferentemente de 3 a 8 μm.

Esta característica del material de electrodo permite obtener electrodos particularmente explotables a escala industrial puesto que pueden producirse de manera rentable. Además, permite la formación de electrodos gruesos o delgados que tienen características fisicoquímicas óptimas en particular una capacidad específica práctica que promete un futuro brillante para este material. Más particularmente, el material de electrodo permite por lo tanto
20 proporcionar una capacidad específica práctica del electrodo comprendida entre 150 y 170 mAh/g, y generalmente comprendida entre 155 y 170 mAh/g y generalmente comprendida entre 155 y 165 mAh/g, para una capacidad superficial inferior a 2 mAh/cm² y proporcionar una capacidad específica práctica del electrodo superior a 150 mAh/g por una capacidad de superficie comprendida entre 2 y 4 mAh/cm².

La presente invención ha permitido por lo tanto obtener, a partir de un procedimiento de fabricación finalmente aplicable industrialmente, un material compuesto de electrodo capaz de proporcionar al electrodo formado a partir de éste una gran capacidad superficial, gracias a la morfología obtenida mediante molienda de alta energía, en particular mediante la formación de agregados micrométricos de partículas nanométricas. En efecto, como se mencionó anteriormente, para obtener una capacitancia superficial elevada para un electrodo, siendo esta última proporcional al grosor del electrodo, es importante que este valor tienda hacia un máximo, que es el caso con la molienda ventajosa según la invención que además es más eficiente energéticamente que los procedimientos de molienda convencionales.
25

En efecto, se ha descubierto sorprendentemente que la etapa de molienda según la invención, de una duración particularmente corta (combinada con la etapa de calcinación, posiblemente también de muy corta duración) permite obtener, gracias a la estructura micrométrica de los agregados mixtos de partículas nanométricas, una alta capacidad específica práctica permitiendo alcanzar un coste de producción reducido y un procedimiento de producción poco contaminante y con poco consumo de energía.
30

Preferiblemente, el material de electrodo presenta la siguiente fórmula LiFe_βB_γPO₄/C en la que $\gamma + \beta < 1$, en particular LiFe_{0,95}B_{0,033}PO₄/C. De esta forma, el boro se inserta en la estructura cristalina del LiFePO₄ en sustitución de una parte de los átomos de hierro, creando así algunas carencias catiónicas en el seno del material ($\gamma + \beta < 1$). Esta modificación estructural de LiFePO₄ daría como resultado una mejora notable en la conductividad eléctrica del material.
35

El material del electrodo presenta una densidad DRX de aproximadamente 3,6 g/cm³ y una densidad medida por picnómetro de helio a aproximadamente 3,4 g/cm³.

40 En una realización ventajosa del material de electrodo, el contenido en carbono residual está estrictamente comprendido entre 1 y 3% en peso con relación al peso total del material del electrodo.

La presente invención por lo tanto, además ha permitido obtener un material de electrodo que presenta un contenido en carbono reducido, lo que permite alcanzar rendimientos electroquímicos especialmente favorables, similares a los obtenidos, por ejemplo, en la técnica anterior con contenidos en carbono mayores, entre otros, mediante la utilización de un tiempo de calcinación reducido que requiere necesariamente una utilización menor de carbono como inhibidor del crecimiento cristalino. En efecto, el carbono se utiliza con dos propósitos en una calcinación. En primer lugar, sirve como un inhibidor de crecimiento de cristales y luego, permite mejorar la capacidad específica del material del electrodo. La reducción del tiempo de calcinación obtenida ventajosamente siguiendo el procedimiento según la invención reduce también el contenido en carbono necesario para obtener la capacidad específica deseada y, por lo tanto, permite obtener una mayor cantidad de materia activa en comparación con los procedimientos en los que el contenido de carbono es mayor. Por lo tanto, sin disminuir el contenido en materia activa, se mejora la conducción electrónica.
45

Además, por el contenido reducido en carbono de 1 a 3% en peso, con respecto al peso total del material del electrodo, los granos de estructura cristalina LiFe_βB_γPO₄ están recubiertos de forma discontinua con carbono y una parte del carbono también puede estar dispersada en el seno del polvo principal.

El material de electrodo presenta en el estado final (después de la molienda y calcinación) una densidad aparente de 0,8 a 1,5 g/cm³ y preferentemente de aproximadamente 1,1 g/cm³.

A efectos de la presente invención, por la expresión "densidad aparente" se entiende la densidad aparente de un polvo medida según las normas ASTM B527 y D4164.

- 5 Preferiblemente, el material de electrodo presenta una superficie específica medida por el método BET de 12 a 24 m²/g, preferentemente de 16 a 22 m²/g, especialmente de 18 a 20 m²/g.

Preferentemente, el material del electrodo presenta un tamaño medio (D50) de agregados medido por granulometría láser en metanol comprendido entre 3 y 8 μm.

- 10 La Figura 1 es un gráfico que representa un diagrama de difracción de rayos X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) de un polvo LiFe_{0,95}B_{0,033}PO₄/C que contiene 2,5% en peso de carbono según la invención (A). Los símbolos verticales (B) corresponden a las posiciones de Bragg calculadas para el grupo espacial Pnma y para los parámetros de malla a = 10,326(3) Å, b = 6,006(2) Å y c = 4,695(2) Å. Las curvas (D) y (C) corresponden respectivamente a los diagramas simulados y a la diferencia entre los diagramas experimentales y simulados.

- 15 La figura 2 es un gráfico que representa la distribución del tamaño de granos de un polvo de LiFe_{0,95}B_{0,033}PO₄/C que contiene 2,5% en peso de carbono según la invención. El análisis granulométrico se ha realizado por difracción láser. La curva (A) representa la fracción volúmica para cada intervalo de tamaño de grano considerado. La curva (B) representa la fracción volúmica acumulada y lee de izquierda a derecha.

La figura 3 ilustra una fotografía de un polvo de LiFe_{0,95}B_{0,033}PO₄/C que contiene 2,5% en peso de carbono obtenido por microscopía electrónica de barrido (MEB) en modo de electrones retrodispersados.

- 20 La figura 4 es un gráfico que representa una curva de carga/descarga en modo galvanostático (régimen C/5, 20°C) de un polvo de LiFe_{0,95}B_{0,033}PO₄/C que contiene un 2,5% en peso de carbono. La capacidad teórica del par LiFePO₄/FePO₄ es 170 mAh/g. El carbono presente en el compuesto LiFePO₄/C disminuye este valor en algunos miliamperio-horas por gramo.

- 25 La Figura 5 representa la evolución de la capacidad específica de un polvo de LiFe_{0,95}B_{0,033}PO₄/C que contiene 2,5% en peso de carbono en función del régimen de descarga impuesto.

La Figura 6 representa la evolución de la capacidad específica de un polvo de LiFe_{0,985}B_{0,010}PO₄/C que contiene 2,5% en peso de carbono obtenido según el ejemplo 5 según la invención en función del régimen de descarga impuesto.

- 30 La Figura 7 representa la evolución de la capacidad específica de un polvo de LiFe_{0,985}B_{0,010}PO₄/C que contiene 2,5% en peso de carbono obtenido según otra variante del procedimiento según la invención en función del régimen de descarga impuesto.

Según las figuras, los elementos idénticos o análogos llevan las mismas referencias.

- 35 Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de un compuesto LiFePO₄/C optimizado que permite la elaboración de electrodos gruesos y la fabricación de baterías de ion Li de densidad de energía superior a 140 Wh/kg (140-180 Wh/kg).

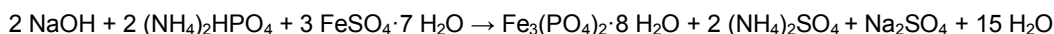
Están previstas tres etapas principales para la obtención del polvo de material de electrodo compuesto LiFePO₄/C. Este polvo contiene al menos 96% en masa de LiFePO₄ y menos de 3% en masa de carbono. El carbono preferentemente es el resultado de la descomposición térmica de la celulosa. Las tres etapas principales que conducen al compuesto LiFePO₄/C son:

- 40 1. la síntesis en solución acuosa del precursor Fe₃(PO₄)₂·nH₂O (n ~ 8),
 2. la activación mecanoquímica (nanomolienda o nanoestructuración) que permite la mezcla homogénea del precursor Fe₃(PO₄)₂·nH₂O (n ~ 8) con Li₃PO₄ y la celulosa, por una molienda con bolas a alta energía durante un tiempo suficiente para dar a la mezcla de precursores suficiente energía de activación mecánica para obtener agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas, por ejemplo.
 45 3. el tratamiento térmico rápido en atmósfera controlada (inerte).

- La capacidad teórica del fosfato de hierro y litio LiFePO₄ es de 170 mAh/g. El potencial de funcionamiento del sistema de LiFePO₄/FePO₄ (3,45 V frente a Li⁺/Li) y la masa volúmica (3,5 kg/l) son más bajos que para LiCoO₂/Li_{0,45}CoO₂ (~ 4,0 V frente a Li⁺/Li y 5,0 kg/l). En cambio, el fosfato de hierro tiene un coste intrínseco muy bajo, un ciclo de vida muy largo (es decir, el número de ciclos de carga y descarga sin pérdida significativa, sabiendo que un 20% menos de capacidad inicial a menudo se considera un valor de pérdida significativa de capacidad) y un componente de seguridad mucho más alto que el de los óxidos laminares, especialmente en estado cargado (gran reactividad térmica y química de Li_xCoO₂; 0 ≤ x ≤ 1). El procedimiento de síntesis del material compuesto de electrodo LiFePO₄/C según la presente invención hace intervenir varias etapas sucesivas, incluida una etapa de activación mecanoquímica particularmente con poco consumo de energía en comparación con las etapas de molienda/activación mecanoquímica convencionales. Esta ruta de síntesis, optimizada a diferentes escalas (laboratorio, prototipos, preindustrial), permite la preparación de compuesto LiFePO₄/C adaptado a la
- 50
55

realización de electrodos gruesos y celdas de ion Li con gran densidad de energía másica (140 a 180 Wh/kg) proporcionando un material compuesto de electrodo que presenta una densidad elevada debido a la finura de grano nanométrico y una formación de agregados micrométricos después de la molienda.

- 5 La primera etapa de la síntesis consiste en preparar un precursor de hierro (II) según la siguiente reacción (o una reacción similar empleando otros reactivos):



Este fosfato de hierro (II) sintético, de composición $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ es similar al mineral vivianita. Se obtiene por precipitación en solución acuosa según una reacción en condición estequiométrica entre los iones Fe^{2+} y la especie PO_4^{3-} (ejemplo de realización 1).

- 10 La segunda etapa de la síntesis hace intervenir la molienda del precursor de hierro preparada de este modo, una fuente de litio, y opcionalmente una fuente de boro y una fuente de carbono, según la reacción general siguiente:



en la que $0 \leq \gamma/\beta \leq 0,1$ y $\gamma + \beta \leq 1$

- 15 Esta segunda etapa consiste en una activación mecanoquímica de diferentes precursores, que formarán después del tratamiento térmico el compuesto $\text{LiFePO}_4/\text{carbono}$ deseado (Ejemplo de realización 2).

La tercera etapa consiste en realizar un tratamiento térmico rápido (del orden de 15 a 30 minutos) de precursores en atmósfera inerte (argón) para formar el material compuesto LiFePO_4/C . La temperatura está comprendida generalmente entre 550 y 650°C. La reacción general puesta en juego es la siguiente:

- 20 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Celulosa} \rightarrow 3 \text{LiFePO}_4/\text{C}$ (~97/3 en masa) + agua + aldehídos + otros productos de degradación de la celulosa

Después de obtener el polvo deseado, se pueden producir electrodos a base de LiFePO_4 . Su elaboración produce dicho polvo, uno o varios aditivos conductores electrónicos (fibras de carbono, negro de humo, etc.) y un aglutinante orgánico. Las proporciones respectivas son generalmente del orden de 80 a 92%, 4 a 14% y de 4 a 10% en masa. El gramaje (o capacidad de superficie) del electrodo varía, según la aplicación, de 2 a 4 mAh/cm² y su porosidad está comprendida entre 50 y 25%.

- 25 La asociación de un electrodo de este tipo con un electrodo negativo de carbono y un electrolito conductor de iones Li^+ permite realizar cualquier tipo de célula Li-ion de formato (pila botón, célula prismática, célula cilíndrica, etc.) y de capacidad (desde algunos miliamperios-hora hasta varias decenas de amperios-horas) deseados. La densidad de energía de las celdas así ensambladas puede alcanzar 160 a 180 Wh/kg.

30 Ejemplos

Ejemplo 1.- Formación de fosfato de hierro (II)

Se colocan bajo agitación magnética 2 litros de agua desionizada en un vaso de precipitados a temperatura ambiente. El oxígeno del agua se elimina burbujeando argón a través de un material sinterizado. Este burbujeo se inicia al menos 15 minutos antes de la introducción de los reactivos, y se mantiene durante toda la síntesis.

- 35 A continuación se disuelven 20,01 gramos de hidróxido de sodio (NaOH) en estos 2 l de agua. Cuando la disolución es completa, se añaden 66,84 gramos de fosfato dibásico de amonio ((NH₄)₂HPO₄) y se disuelve en el medio de reacción. El pH es entonces aproximadamente 11.

- 40 Se añaden progresivamente 211,14 gramos de sulfato de hierro (II) finamente dividido ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) a la solución anterior, manteniendo la agitación. Comienza a formarse un precipitado gris claro. Una vez se ha completado la adición de sulfato de hierro, el medio se mantiene en agitación y burbujeo con argón durante 16 horas.

- 45 El burbujeo y la agitación se detienen para permitir que el precipitado se asiente en el fondo del vaso de precipitados. La fase líquida se retira. El precipitado se lava luego con agua destilada y se centrifuga: la pasta que contiene el precipitado se introduce en tubos de vidrio de 100 ml y se centrifuga para separar bien el precipitado de la fase líquida (50-80 ml de agua desionizada y desoxigenada se introducen previamente en cada tubo, luego se colocan bajo agitación). La operación se repite al menos dos veces más. El precipitado se enjuaga una última vez con acetona. Por último, el precipitado se seca a vacío dinámico (Büchi, ...): al principio, el vacío se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 1 h, luego se calienta a 60°C durante 16 h mientras se mantiene el vacío. El producto obtenido tiene por composición $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 8$). Es de color azul.

Ejemplo 2.- Formación de dicho material compuesto dopado con boro de electrodo según la invención

35 g de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 8,42 g de fosfato de litio Li_3PO_4 , 0,73 g de fosfato de boro BPO_4 y 3,45 g de celulosa se introducen en un tazón de molienda en carburo de tungsteno ((W-Co)C) de 250 ml con 14 bolas de carburo de tungsteno (20 mm de diámetro). El tazón se introduce en la guantera bajo argón (contenido en $\text{O}_2 < 2$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 10$ ppm). Se cierra (tapa sellada con cinta adhesiva) para que la atmósfera en el interior esté exenta de oxígeno durante la molienda. Fuera de la guantera, el tazón se coloca en un molino de laboratorio de alta energía (molino planetario "Pulvérisette 4", disponible en Fritsch GmbH). Se inicia la molienda, la velocidad de rotación es de +400/-400 revoluciones por minuto con el fin de realizar una molienda energética. La duración efectiva de la molienda es de 1 hora, llevada a cabo en 4 ciclos de 15 min espaciados por una pausa de 5 min a limitar el calentamiento de los tazones, cuyo refrigeración con aire es insuficiente para moler sin interrupciones. El tazón se vuelve a introducir a continuación en la guantera. El polvo molido se recupera. Los precursores de la síntesis están ahora activados (mezcla íntima nanoestructurada). El polvo se puede almacenar bajo argón hasta que se trate térmicamente.

Para llevar a cabo el tratamiento térmico de calcinación o pirólisis, se introducen 2 g de polvo activado mecanoquímicamente mediante molienda en una barquilla de oro, que se coloca en un tubo de cuarzo sellado (volumen interior 440 ml - diámetro exterior de 30 mm, longitud de 500 mm). Fuera de la guantera, el tubo de cuarzo se introduce durante 15 minutos en un horno ya precalentado a 600°C . El tubo se saca a continuación del horno (~ temple al aire). Por lo tanto, el polvo alcanza muy rápidamente la temperatura de síntesis y no permanece allí más que un corto instante. Una vez enfriado, el polvo se recupera en el aire y se almacena después del reacondicionamiento en argón. Se forma el compuesto $\text{LiFe}_{0,95}\text{B}_{0,033}\text{PO}_4/\text{C}$. Contiene menos del 3% en peso de carbono con relación al peso total del material compuesto del electrodo. Como se puede ver en la figura 1, la fase $\text{LiFe}_{0,95}\text{B}_{0,033}\text{PO}_4/\text{C}$ está perfectamente cristalizada. El tamaño medio de los agregados es de $2,4 \mu\text{m}$, como se puede ver en la figura 2.

Como se puede ver en la figura 3, estos agregados están constituidos por un conjunto micrométrico compacto de nanopartículas.

Es esta fuerte compacidad lo que permite alcanzar la densidad requerida para la posterior formación del electrodo.

Ejemplo 3.- Formación de una batería de metal de litio

Se construye un acumulador de metal de litio de tipo "pila botón" con:

- un electrodo negativo (ánodo) de litio (16 mm de diámetro, 130 μm de espesor) depositado en un disco de níquel que sirve de colector de corriente,
- un electrodo positivo (cátodo) constituido por un disco de 14 mm de diámetro tomado en una película compuesta de 25 μm de espesor que comprende el material de la invención preparado según el ejemplo 2 (80% en masa), negro de humo (10% en masa) como material conductor y hexafluoruro de polivinilideno (10% en masa) como aglutinante, estando el conjunto depositado sobre un colector de corriente en aluminio (hoja de 20 micrómetros de espesor),
- un separador embebido de un electrolito líquido a base de la sal LiPF_6 (1 mol/l) en solución en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo.

A temperatura ambiente, en un régimen de C/5 (representando C la carga o la descarga y 5 el número de horas), este sistema ofrece una capacidad de aproximadamente 160 mAh/g y una tensión media de 3,4 V, como se puede ver en las figuras 4 y 5.

Ejemplo 4.- Formación de una batería de iones litio

Se ha construido una batería de iones litio a partir de un electrodo positivo que contiene el compuesto $\text{LiFe}_{0,95}\text{B}_{0,033}\text{PO}_4/\text{C}$ del procedimiento de la invención, un electrodo negativo de carbono y un separador comercial a base de polipropileno y polietileno impregnado con electrolito líquido constituido por LiPF_6 (1 mol.l⁻¹) en solución en una mezcla de carbonato de propileno, carbonato de dimetilo y carbonato de etileno.

En particular, el electrodo positivo está compuesto de 90% en masa de $\text{LiFe}_{0,95}\text{B}_{0,033}\text{PO}_4/\text{C}$, 4% en masa de carbono (fibras de carbono y negro de humo en proporciones idénticas) y 6% en masa de hexafluoruro de polivinilideno como aglutinante. La mezcla se efectúa en solución de N-metilpirrolidona. La tinta formada se deposita sobre un colector de corriente de aluminio, tal que la capacidad de superficie es 3,8 mAh/cm². Después de la evaporación del disolvente, el electrodo se calandra para alcanzar una porosidad del 35%.

A temperatura ambiente, esta batería tiene una energía nominal de más de 160 Wh/kg.

Ejemplo 5.- Formación de dicho material compuesto de electrodo según la invención según una etapa de mecano-síntesis industrializable

Se introducen 1.500 g de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 366 g de fosfato de litio Li_3PO_4 , 31 g de fosfato de boro BPO_4 y 150 g de celulosa en un depósito de transferencia de 5 litros (por ejemplo: botella de vidrio cuyo tapón se reemplaza por una válvula), que también sirve como un recipiente de dosificación y premezcla. El contenido del depósito se inertiza mediante barrido de argón durante 10 minutos con un caudal de 6 l/min y luego se vuelve a cerrar. El depósito se

agita manualmente durante aproximadamente 2 minutos para mezclar los polvos hasta que se obtenga una mezcla de color uniforme.

5 El polvo premezclado se transfiere confinado y bajo argón al depósito de molienda de un molino de alta energía Simoloyer®, disponible en Zoz GmbH, utilizando un sistema de conexión estanco. El depósito es de acero inoxidable, tiene un volumen interno de 20 litros, está equipado con un rotor de estelita y está parcialmente lleno con 25 kg de bolas de acero 100C6 de 5 mm de diámetro. El depósito se mantiene bajo argón estático. Si es necesario después de la carga del polvo, el depósito se vuelve a inertizar (3 puestas al vacío y vueltas a poner bajo argón) para que la atmósfera en el interior esté exenta de oxígeno durante la molienda.

10 El depósito se enfría mediante una circulación de agua de 12 litros por minuto en la doble envoltura que constituyen sus paredes. La molienda se inicia, la velocidad de rotación del rotor es de 750 rpm con el fin de realizar la molienda energética. La duración de la molienda es de 15 minutos. La descarga del polvo se lleva a cabo de manera confinada y bajo un barrido de argón, la salida del depósito se conecta a un recipiente de recuperación de 3 litros. La velocidad de rotación del rotor es de 750 rpm durante la descarga, que dura 15 minutos.

15 Los precursores de la síntesis están ahora activados (mezcla íntima nanoestructurada). El polvo se puede almacenar bajo argón hasta que se trate térmicamente.

Una muestra tomada después de 15 minutos de molienda (antes de descargar) y una muestra tomada al final de la descarga (es decir, 30 minutos de molienda real) se tratan térmicamente según las modalidades de calcinación del ejemplo 2, se ponen en la batería de litio-metal y se prueban según las modalidades del ejemplo 3.

20 A temperatura ambiente, a un régimen de C/10, las baterías respectivas liberan una capacidad específica de 157 mAh/g (durante 15 minutos de molienda) y 155 mAh/g (durante 15 minutos de molienda más 15 minutos de descarga).

Ejemplo 6.- Formación de dicho material compuesto de electrodo según la invención según una etapa de mecanosíntesis industrializable

25 4.500 g de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 1.152 g de fosfato de litio Li_3PO_4 , 30 g de fosfato de boro BPO_4 y 464 g de celulosa se introducen en el recipiente de molienda de un molino de alta energía de tipo Attritor, disponible en Union Process. El depósito es de acero inoxidable, tiene un volumen interno de 35 litros, está equipado con un agitador de acero inoxidable y está lleno de bolas de acero 100C6.

El depósito se enfría continuamente. Se inicia la molienda, la velocidad de rotación del agitador es de 230 rpm para realizar una molienda energética. La duración de la molienda es de 2 horas.

30 Los precursores de la síntesis están ahora activados (mezcla íntima nanoestructurada). El polvo se puede almacenar bajo argón hasta que se trate térmicamente.

Una muestra representativa tomada en el lote descargado se trata térmicamente según las modalidades de calcinación del ejemplo 2, se pone en una batería de litio-metal y se prueba según las modalidades del ejemplo 3.

A temperatura ambiente, a una velocidad de C/10, la batería ofrece una capacidad específica de 158 mAh/g.

35 Ejemplos comparativos.-

El ejemplo 3 se ha reproducido varias veces con la excepción de que el tipo y la duración de la molienda se han modificado para la mezcla de precursores. Los datos de los ejemplos comparativos se han comparado con los obtenidos con los ejemplos 2, 5 y 6.

40 La siguiente tabla reagrupa los valores de las capacidades específicas medidas a un régimen de C/10 en descarga para electrodos finos y gruesos fabricados y probados en una batería de litio-metal del tipo "pila-botón" según el ejemplo 3.

Nº de ejemplo comparativo	Molino	bolas	Velocidad relativa máxima de las bolas (m/s)	Duración de la molienda	CSF	CSE
EC1	de bolas planetario	Carburo de W	2,6	4 × 1 h	154	143
Ej. 2			5,2	1 h	160	158
EC2	A atrición	Acero	1,0	4 h	143	127
EC3		Acero	1,0	10 h	158	143
Ej. 6		Acero	2,85	2 h	158	153
EC4	Simoloyer®	Acero	3,75	4 h	136	124
EC5		Acero	3,75	16 h	153	148
Ej. 5		Acero	11,25	15 min	157	152

CSF = Capacidad específica a C/10 para electrodo fino del orden de 0,4 mAh/cm² (mAh/g)

CSE = Capacidad específica a C/10 para electrodo grueso del orden de 4 mAh/cm² (mAh/g)

- 5 Para los molinos donde la inercia de las perlas desempeña un papel importante (tales como planetario y Simoloyer®, a diferencia de los molinos a atrición), la naturaleza de las bolas por la densidad de su material (carburo de tungsteno: 14 g/cm³, acero 7,8 g/cm³) influye en la duración de la molienda para alcanzar el mismo estado morfológico del polvo (tamaño y compacidad de los agregados mixtos micrométricos y el tamaño de las partículas nanométricas). Este estado depende principalmente de la energía total de la molienda transmitida al polvo, que en
- 10 primera aproximación varía proporcionalmente con:
- la densidad del material de las bolas de molienda
 - el cuadrado de la velocidad relativa máxima de las bolas de molienda
 - el tiempo de molienda (en ausencia de colmatación)

15 Como se puede constatar, el ejemplo comparativo 1 no permite obtener una producción de fosfato de hierro y litio dopado con boro/C industrialmente ende una parte porque se ha realizado en un molino de tipo planetario de laboratorio con una capacidad máxima de 250 ml. Durante la realización del ejemplo comparativo 1, se produjo una colmatación, probablemente debido a la naturaleza de los precursores usados que contienen agua. El recipiente del molino planetario ha sido objeto de descolmatación manual varias veces (cada hora), que, sin ser suficiente, presenta un aumento del riesgo de posibles contaminaciones del producto. Como resultado, la energía transmitida

20 por las bolas a los precursores probablemente no era lo suficientemente alta. Una capacidad superficial de 143 mAh/g para un electrodo grueso del orden de 4 mAh/cm² a C/10 no es suficiente para una explotación según las necesidades del mercado de este compuesto obtenido.

25 El ejemplo 2 ha permitido obtener electrodos delgados y gruesos satisfactorios con una duración de la molienda reducida a 1 hora en un molino planetario. Esto es particularmente sorprendente a la vista de las duraciones de la molienda descritas en los documentos anteriores, comprendidas generalmente entre 8 y 10 horas. Desafortunadamente, los molinos planetarios de laboratorio no permiten producir el material del electrodo a escala industrial, pero este ejemplo constituye una buena referencia para las características deseadas del producto. Además, las bolas eran de carburo de tungsteno, lo que ha permitido mejorar la eficacia de la molienda y desarrollar suficiente energía mecánico-química para obtener un material de cátodo que presenta las características electroquímicas ventajosas según la invención y en forma de agregados micrométricos mixtos de partículas nanométricas.

30

35 Los ejemplos comparativos 2 y 3 se realizaron en un molino por atrición con una capacidad de 2,5 litros con bolas de acero. La velocidad relativa máxima de las cuentas fue de 1 m/s. Se ha utilizado un raspador para descolmatar continuamente el contenido del molino por atrición. A pesar de esta descolmatación permanente, la energía proporcionada a los precursores contenidos no fue suficiente para proporcionar un producto satisfactorio para las aplicaciones de electrodos delgados o gruesos. Además, en el ejemplo comparativo 3, el tiempo de molienda se ha prolongado hasta 10 horas para contrarrestar la pérdida de energía proporcionada a los precursores que se estaban moliendo, sin que esto fuera suficiente para que la capacidad superficial CFE sea satisfactoria, incluso si el valor de CSF (capacitancia superficial en electrodo fino) era satisfactorio.

40 Los ejemplos comparativos 4 y 5 se han realizado en un molino Simoloyer® con una velocidad relativa máxima de las bolas de 3,75 m/s. Sin embargo, se ha observado una colmatación importante e incluso una duración prolongada

5 del tiempo de molienda no pudo contrarrestar la pérdida de energía proporcionada a los precursores contenidos en el molino. Además, para dichos molinos muy consumidores de energía, las duraciones de la molienda de 4 horas y aún más de 16 horas no son aceptables para la producción rentable a gran escala. Estos ejemplos comparativos no son industrializables, además de que los rendimientos electroquímicos no son satisfactorios, ya sea en electrodos gruesos o en electrodos delgados.

10 El ejemplo 5 según la invención se ha realizado en las mismas condiciones que los ejemplos comparativos 4 y 5, excepto que el tiempo de molienda se ha reducido a 15 minutos y que la velocidad relativa máxima de las bolas era de 11,25 m/s. Como se puede constatar, los valores de capacidad específica a C/10 para un electrodo fino del orden de 0,4 mAh/cm² (mAh/g) y de capacidad específica a C/10 para electrodo grueso del orden de 4 mAh/cm² (mAh/g) fueron respectivamente de 157 y 152 mAh/g, lo cual es bastante satisfactorio para la demanda del mercado. Además, el procedimiento es industrializable ya que el consumo de una etapa de molienda de 15 minutos a 11,25 m/s es bajo y este tipo de molino existe a gran escala y puede explotarse en un proceso de producción.

15 El ejemplo 6 según la invención se ha realizado en las mismas condiciones que los ejemplos comparativos 2 y 3 a excepción de que el tiempo de molienda se ha reducido a 2 horas y que la velocidad relativa máxima de las bolas fue de 2,85 m/s, mediante descolmatación continua como en los ejemplos comparativos 2 y 3.

20 Como puede constatarse, los valores de capacidad específica a C/10 para un electrodo delgado en el orden de 0,4 mAh/cm² (mAh/g) y de capacidad específica a C/10 para un electrodo grueso de la orden de 4 mAh/cm² (mAh/g) fueron respectivamente de 158 y 153 mAh/g, lo cual es bastante satisfactorio para la demanda del mercado e industrializable.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de un material compuesto de fosfato de hierro y litio y de carbono de que comprende las etapas siguientes:
 - 5 - formación de una mezcla de precursores que contienen al menos fosfato de litio, fosfato de hierro (II) y un material que contiene carbono, en atmósfera inerte,
 - molienda de dicha mezcla de precursores obtenida y
 - calcinación durante la cual tiene lugar la pirólisis del material que contiene carbono y la formación de cristales de fosfato de hierro y litio
- 10 caracterizado porque dicha molienda es una nanomolienda industrial con bolas de alta energía durante un tiempo predeterminado suficiente para proporcionar a la mezcla de precursores una energía de activación mecánica suficiente para obtener agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas, dichas partículas nanométricas presentan un tamaño medio medido por microscopia por transmisión inferior a 50 nm y dichos agregados mixtos presentan un tamaño medio (D50) medido por granulometría láser en metanol comprendido entre 0,5 y 60 μm , y porque la calcinación se efectúa en dicha mezcla molida de agregados mixtos micrométricos de partículas nanométricas.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho tamaño medio (D50) medido por granulometría láser en metanol está comprendido entre 1 y 45 μm .
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho tamaño medio (D50) medido por granulometría láser en metanol está comprendido entre 2 y 15 μm .
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha duración predeterminada es de menos de cuatro horas.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha duración predeterminada es de menos de media hora.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las bolas presentan una velocidad relativa máxima superior a 2 m/s.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las bolas presentan una velocidad relativa máxima superior a 4 m/s.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las bolas presentan una velocidad relativa máxima superior a 6 m/s.
- 30 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las bolas presentan una velocidad relativa máxima superior a 8 m/s.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además una etapa complementaria de molienda que se realiza después de la calcinación de los precursores.
- 35 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicha etapa de calcinación tiene una duración de menos de 2 horas.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha etapa de calcinación tiene una duración de menos de una hora.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha etapa de calcinación tiene una duración de menos de media hora.
- 40 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicha mezcla de precursores contiene también una fuente de boro, y en el que dicho material compuesto de fosfato de hierro y litio y de carbono es un material compuesto de fosfato de hierro y litio dopado con boro y carbono.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha molienda de dicha mezcla de precursores y/o dicha calcinación se lleva a cabo en atmósfera inerte.
- 45 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho material que contiene carbono es celulosa.

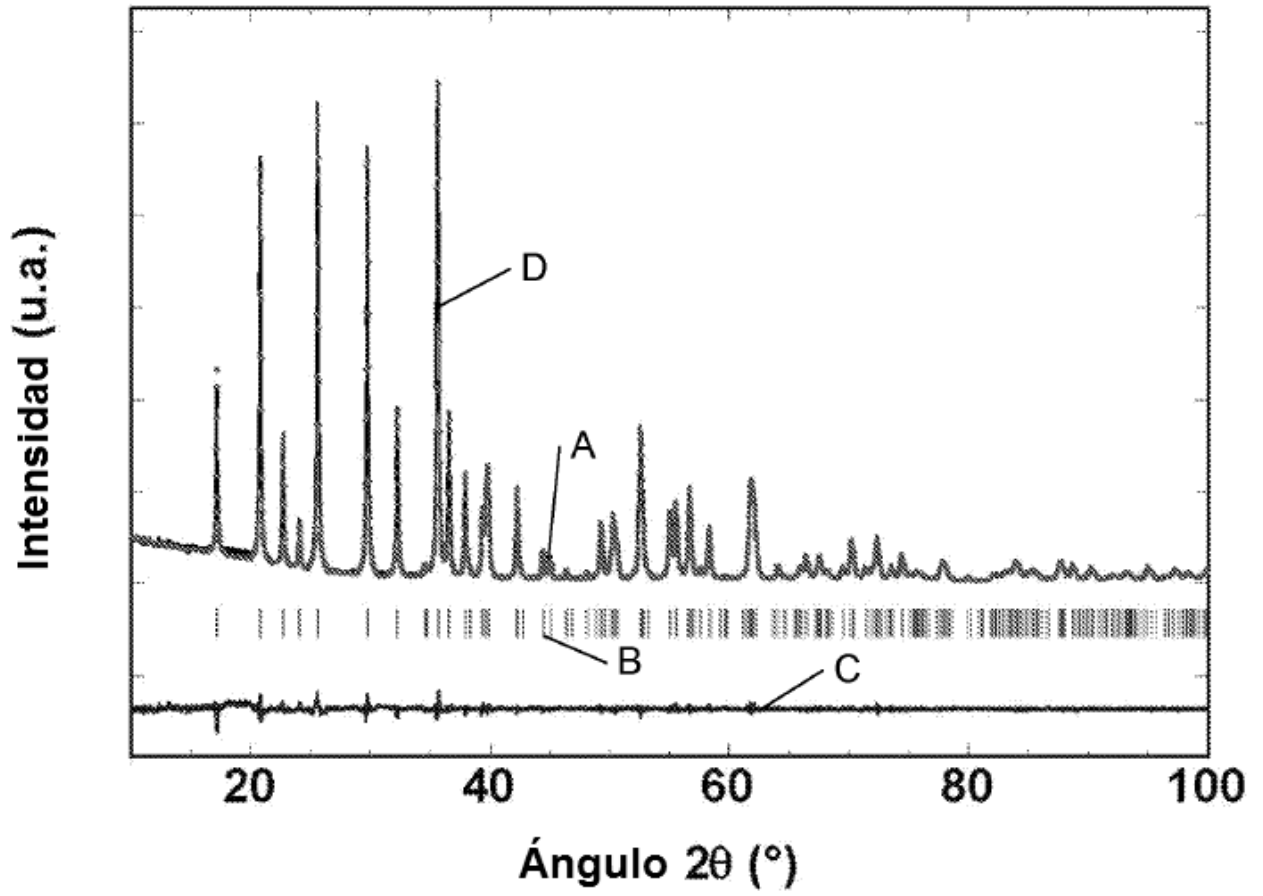


Fig. 1

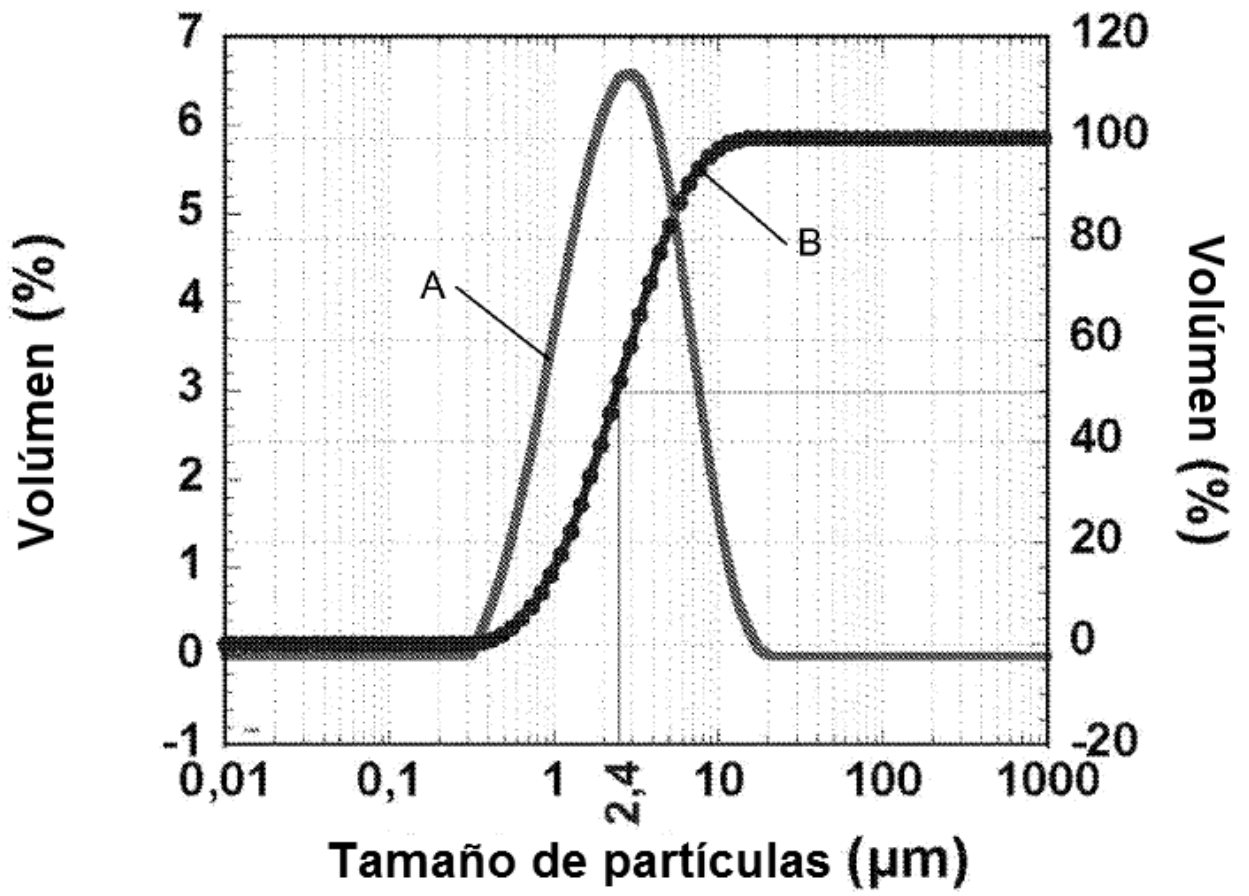


Fig. 2

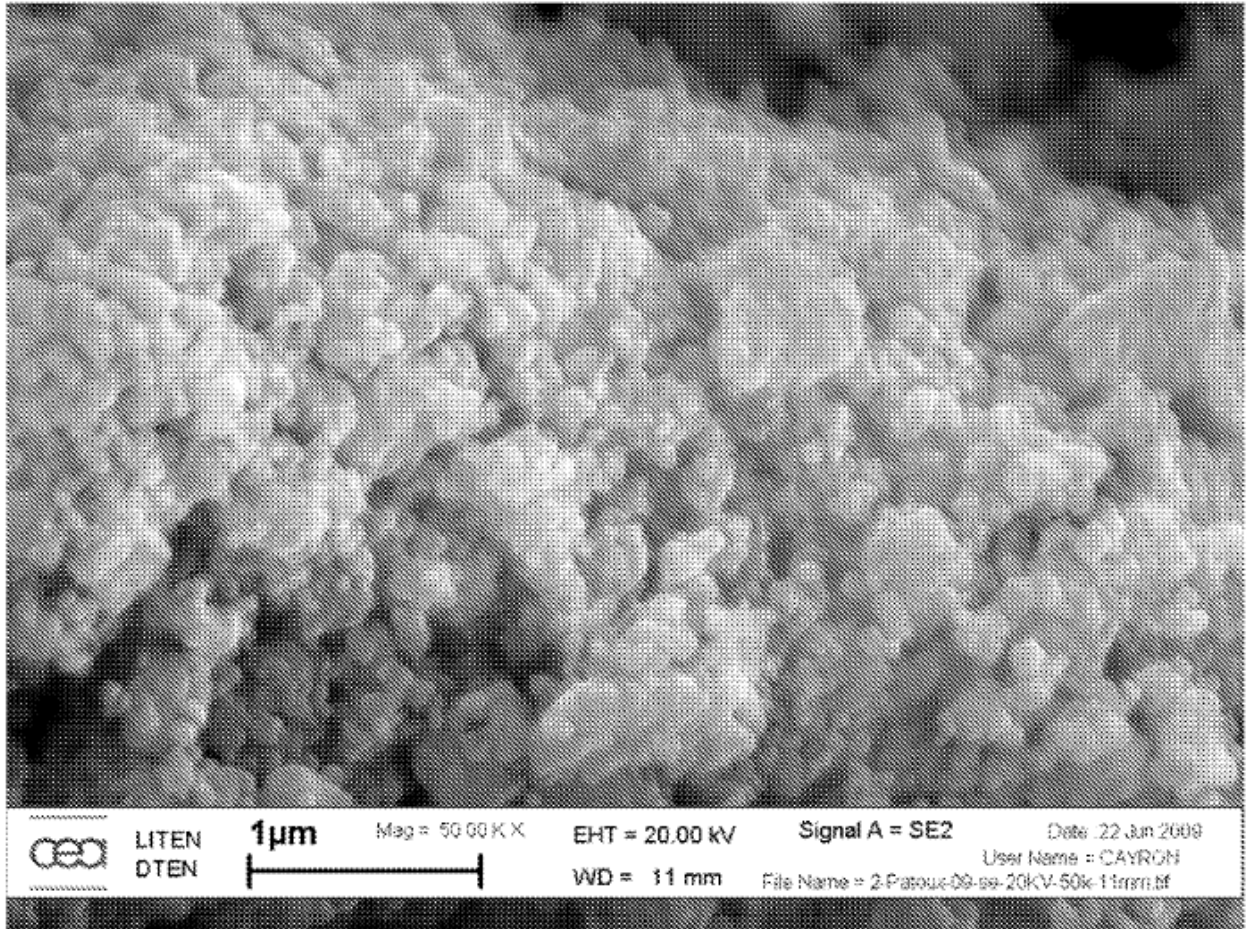


Fig. 3

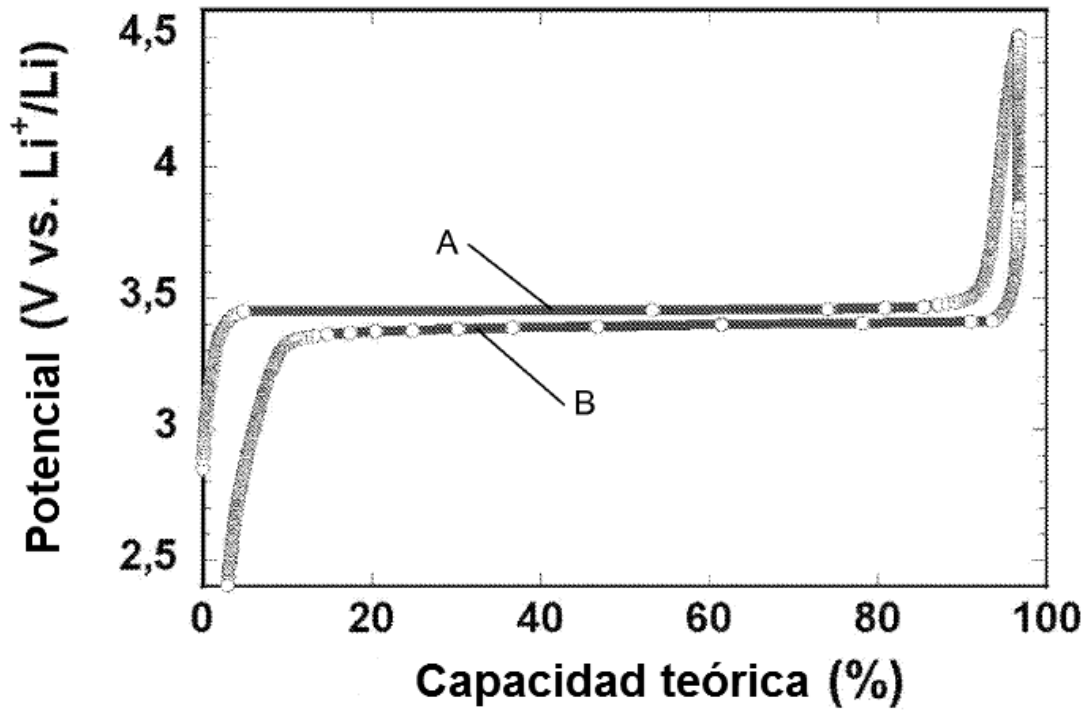


Fig. 4

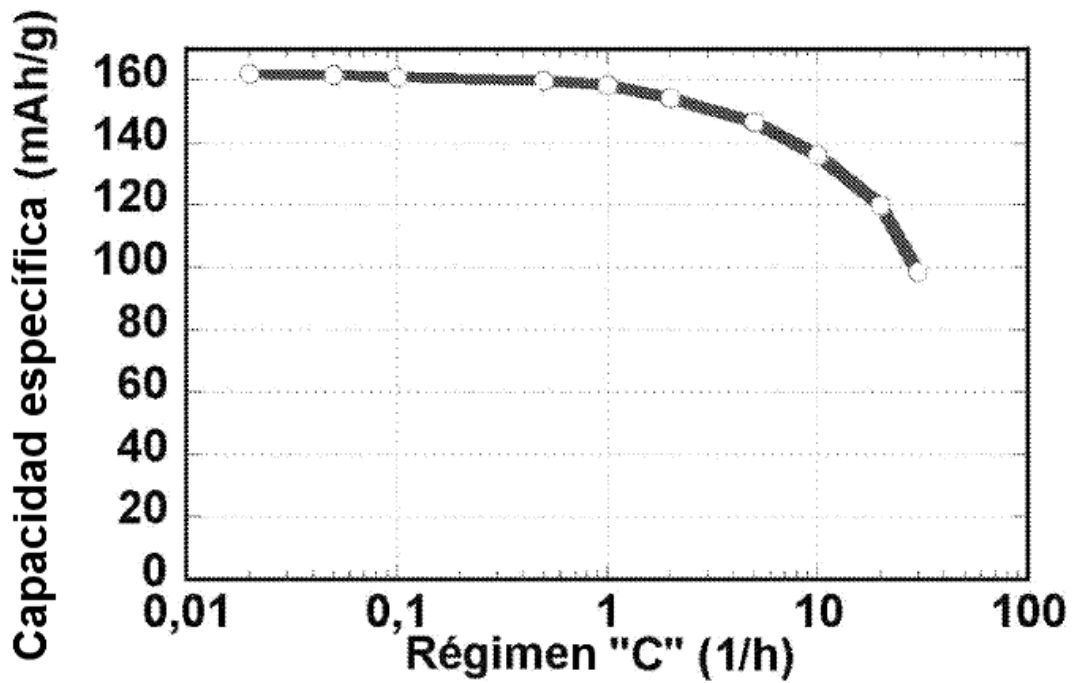


Fig. 5

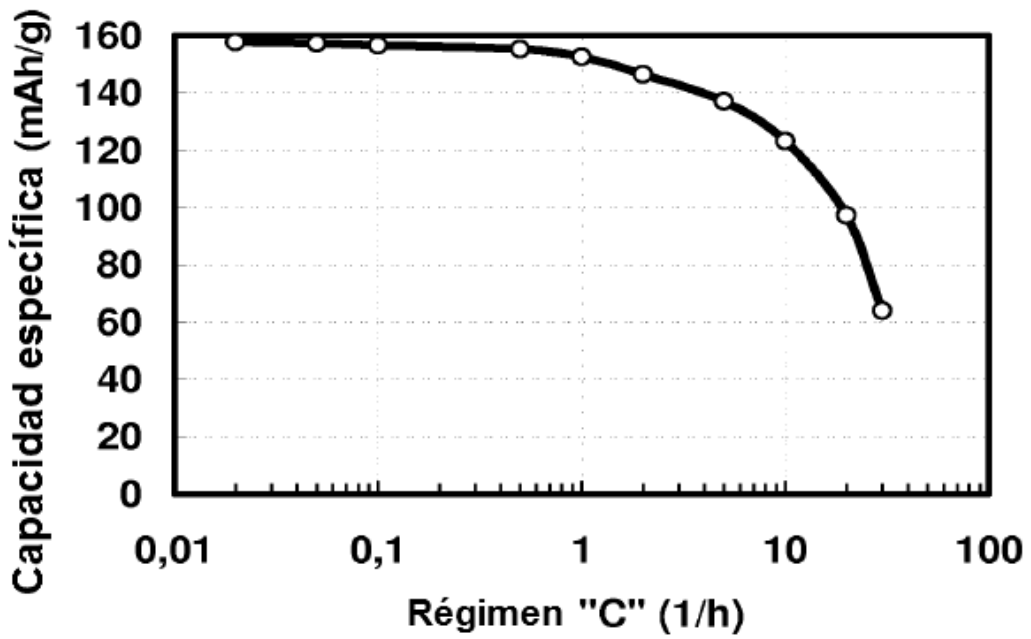


Fig. 6

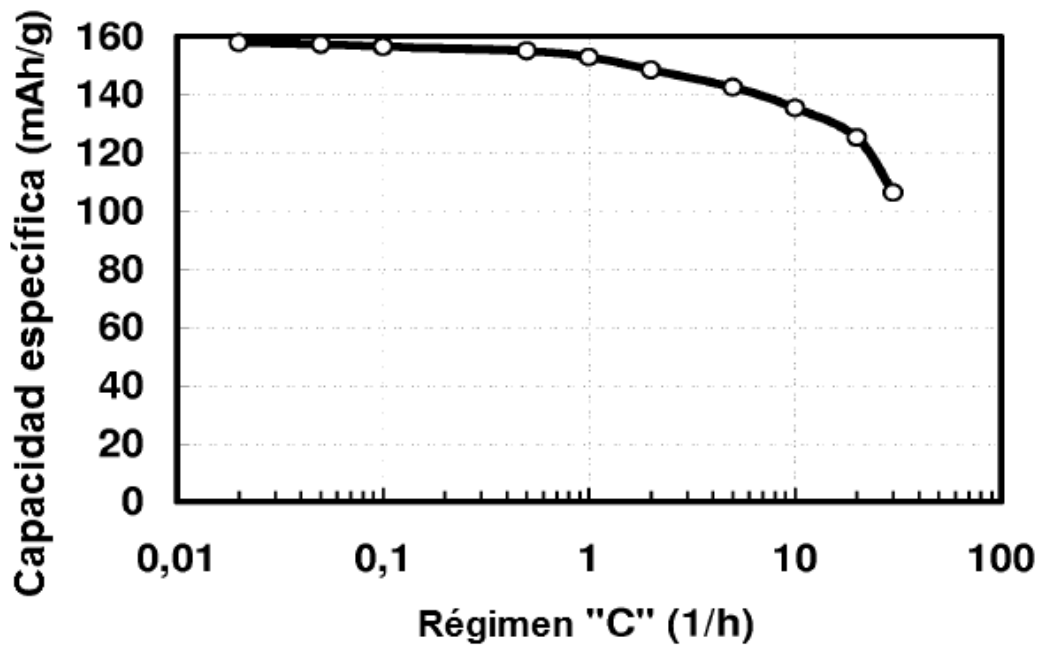


Fig. 7