

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 823**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2015 PCT/GB2015/051495**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177556**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2015 E 15725105 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3145870**

54 Título: **Materiales de níquelato dopados**

30 Prioridad:

22.05.2014 GB 201409163
27.11.2014 GB 201421105

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BARKER, JEREMY y
HEAP, RICHARD

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 686 823 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

Materiales de niquelato dopados

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a nuevos materiales de niquelato dopados, a un procedimiento para preparar dichos materiales de óxido de níquel dopados, a electrodos que contienen dichos materiales, a la utilización de dichos materiales, por ejemplo en dispositivo de almacenamiento de energía. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de almacenamiento de carga eléctrica utilizando un dispositivo que comprende dichos materiales de óxido de níquel dopados y a baterías recargables que comprenden dichos materiales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las baterías de ion sodio son análogas en muchos aspectos a las baterías de ion litio que son de uso común actualmente; ambas son baterías secundarias reutilizables que comprenden un ánodo (electrodo negativo), un cátodo (electrodo positivo) y un material electrolítico, ambas son capaces de almacenar energía y ambas se cargan y descargan mediante un mecanismo de reacción similar. Durante la carga de una batería de ion sodio (o de ion litio), los iones de Na^+ (o Li^+) se desintercalan del cátodo y se insertan en el ánodo. Simultáneamente pasan electrones de equilibrado de carga desde el cátodo, a través del circuito externo que contiene el cargador, hasta el ánodo de la batería. Durante la descarga se produce el mismo procedimiento, aunque en dirección contraria.

La tecnología de baterías de ion litio ha recibido mucha atención en los últimos años y proporciona la batería portátil preferente para la mayoría de dispositivos electrónicos utilizados actualmente; sin embargo, el litio no es un metal que resulte económico de obtener y su coste se considera excesivo para la utilización en aplicaciones de gran escala. Por el contrario, la tecnología de las baterías de ion sodio está todavía en sus inicios aunque se percibe como ventajosa; el sodio es mucho más abundante que el litio y algunos investigadores predicen que proporcionará un modo más económico y duradero para almacenar energía en el futuro, en particular para aplicaciones de gran escala tales como el almacenamiento de energía en la red eléctrica. Sin embargo, todavía se necesita trabajar mucho antes de que las baterías de ion sodio se conviertan en una realidad industrial.

Los óxidos de metal de fórmula general A_xMO_2 (en la que A representa uno o más iones de metal alcalino y M representa uno o más iones metálicos por lo menos uno de los cuales presenta varios estados de oxidación, por ejemplo un metal de transición) es conocido que cristalizan en varias estructuras de capas diferentes. Ello se describe en detalle en C. Delmas et al., "Structural Classification and Properties of the Layered Oxides", Physica 99B:81-85, 1980. En resumen, todas las estructuras están constituidas de octaedros MO_6 de aristas compartidas que forman hojas de $(\text{MO}_2)_n$. Estas hojas se apilan unas sobre otras y están separadas por los átomos de metal alcalino y la posición exacta del metal alcalino dictará si la estructura global del óxido de metal debe describirse como octaédrica (O), tetraédrica (T) o prismática (P). En una malla constituida de hojas hexagonales, existen tres posibles posiciones para los átomos de oxígeno, denominados convencionalmente A, B y C. Es el orden en que se empaquetan entre sí estas hojas lo que conduce a los entornos O, T y P. El número 2 o 3 también se utiliza para describir el número de capas de metal alcalino en la unidad repetida perpendicular a las capas. Por ejemplo, en el caso de que las capas se empaqueten en el orden ABCABC, se obtiene una estructura O3. Ello se traduce en 3 capas de metal alcalino en la unidad repetida y cada metal alcalino se encuentra en un entorno octaédrico. Dichos materiales se caracterizan porque los iones de metal alcalino se encuentran en orientación octaédrica y los compuestos típicos de esta estructura son A_xMO_2 ($x \leq 1$). El orden ABAB con los iones de metal alcalino en orientación tetraédrica rendirán una estructura T1 tipificada por los compuestos A_2MO_2 . El empaquetamiento de las hojas en orden ABBA proporciona una estructura P2 en la que una mitad del prisma comparte aristas con los octaedros MO_6 y la otra mitad comparte caras, y los compuestos típicos son $\text{A}_{=0.7}\text{MO}_2$. Finalmente, el empaquetamiento en orden ABBCCA resulta en una estructura de tipo P3 en la que todos los prismas comparten una cara con un octaedro MO_6 y las tres aristas con tres octaedros MO_6 en la hoja siguiente. Se observa que los compuestos $\text{A}_{=0.5}\text{MO}_2$ adoptan la estructura P3. Se indica que la cantidad de metal alcalino presente en el material A_xMO_2 presenta una influencia directa sobre la estructura global del óxido de metal.

55 Durante los últimos diez años, numerosos trabajadores han investigado las propiedades electroquímicas de los óxidos de metal monofase con una estructura P2. Por ejemplo, C. Delmas et al. informan de las transformaciones de fase y comportamiento electroquímico de $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$; ver, por ejemplo, J. Solid State Chem. 177:2790-2802, 2004, e Inorg. Chem. 48:9671-9683, 2009. Además, Lu y Dahn, J. Electrochem. Soc. 148:A710-715, 2001, demuestran que el óxido $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ en capas P2 puede intercambiar reversiblemente iones de Na en semiceldas de sodio; sin embargo, estos compuestos óxidos se espera que muestren una pobre capacidad de ciclado, especialmente entre 2,3 y 4,5 V a C/100.

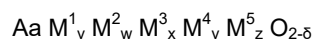
Más recientemente, Kim et al., Adv. Energy Mater. 1:333-336, 2011, han informado de que la presencia de litio en compuestos sustituidos con litio P2 monofase, tales como $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, proporciona alguna mejora de estabilidad estructura durante el ciclado, aunque la capacidad reversible de estos compuestos todavía es excesivamente baja debido a la cantidad limitada (25%) de Ni divalente redox activo. En otro artículo reciente de Y.

Shirley Meng y D. H. Lee, Phys. Chem. Chem. Phys. 15:3304, 2013, se informa de que $P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ muestra un excelente ciclado y una elevada tasa de carga/descarga; sin embargo, estos resultados sólo se consiguen en el caso de que el material se cargue a menos de 4,22 V; a más de 4,22 V, no se mantiene la capacidad de carga durante el ciclado debido a la transformación de fase de P2 a O2.

En conclusión, los óxidos de metal que se han comentado anteriormente resultan mermados por una pobre estabilidad del ciclado, especialmente en un amplio rango de tensiones de carga. En consecuencia, la aplicación comercial de estos compuestos en celdas de ion Na es limitada.

Los trabajadores actuales han desarrollado nuevos compuestos que son materiales que contienen niquelatos dopados (en lo sucesivo denominados Materiales Activos Diana) que son capaces de proporcionar un rendimiento de capacidad específico con poco o ningún desvanecimiento a lo largo del ciclo. Además, idealmente, los materiales que contienen niquelato dopados de la presente invención se ha encontrado que consiguen dichos resultados excelentes bajo condiciones de voltaje que típicamente resultarían en la transformación de fase de P2 a O2: ello es una mejora significativa respecto a los compuestos descritos en la técnica anterior. De esta manera, los Materiales Activos Diana de la presente invención pueden utilizarse para proporcionar un electrodo, preferentemente un electrodo positivo que es capaz de recargarse múltiples veces sin pérdida significativa de capacidad de carga. En particular, los Materiales Activos Diana de la presente invención proporcionan un dispositivo de almacenamiento de energía, por ejemplo una batería, para la utilización en una celda de ion sodio o una celda de metal sodio.

Por lo tanto, la presente invención proporciona materiales que contienen niquelato dopados (Materiales Activos Diana) con la fórmula general a continuación:



en la que:

A comprende uno o más metales alcalinos seleccionados de sodio, litio y potasio,

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

M^2 comprende uno o más metales en estado de oxidación 4+,

M^3 comprende uno o más metales en estado de oxidación 2+,

M^4 comprende uno o más metales en estado de oxidación 4+ y

M^5 comprende uno o más metales en estado de oxidación 3+,

en la que

$0,4 \leq a < 0,9$, preferentemente $0,5 \leq a < 0,85$, más preferentemente $0,6 \leq a \leq 0,75$,

$0 < v < 0,5$, preferentemente $0 < v \leq 0,45$ e idealmente $0 < v \leq 0,333$,

por lo menos uno de w e y es > 0 ,

$$x > 0,$$

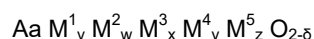
$$z \geq 0,$$

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

y en los que a, v, w, x, y y z se seleccionan para mantener la electroneutralidad.

Preferentemente $\delta = 0$.

Los materiales que contienen niquelato dopados preferentes (Materiales Activos Diana) presentan la fórmula general a continuación:



en la que:

A comprende uno o más metales alcalinos seleccionados de sodio, litio y potasio,

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

M^2 comprende uno o más metales en estado de oxidación 4+,

M^3 comprende uno o más metales en estado de oxidación 2+,

M^4 comprende uno o más metales en estado de oxidación 4+ y

M^5 comprende uno o más metales en estado de oxidación 3+,

en la que:

ES 2 686 823 T3

$$0,55 < a < 0,85,$$

$$0,25 < v \leq 0,333,$$

5 por lo menos uno de w e y es > 0,

$$x > 0,$$

$$z \geq 0,$$

10

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

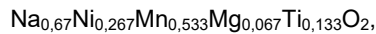
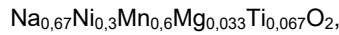
y en los que a, v, w, x, y y z se seleccionan para mantener la electroneutralidad.

15 Preferentemente, el metal alcalino A se selecciona de sodio o un metal alcalino mixto en el que sodio es el constituyente principal.

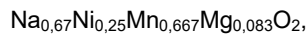
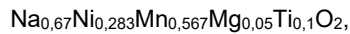
En Materiales Activos Diana particularmente preferentes, $v+w+x+y+z=1$.

Entre los Materiales Activos Diana preferentes se incluyen:

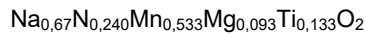
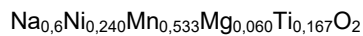
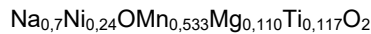
20



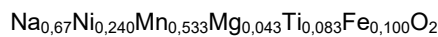
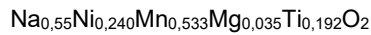
25



30

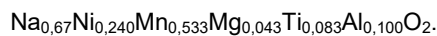


35

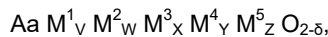


40

y

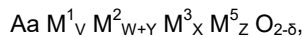


45 Los metales M^2 y M^4 pueden ser el mismo metal o metales diferentes en estado de oxidación 4+. Además, M^2 y M^4 son intercambiables. En el caso de que $M^2 = M^4$, la estructura puede escribirse como:



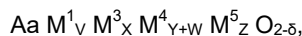
50

o



o

55



y la totalidad de dichas formas de la ecuación deben considerarse equivalentes.

60 Preferentemente, los materiales que contienen niquelato dopados de la presente invención (Materiales Activos Diana) comprenden sodio solo como el metal alcalino seleccionado.

65 Además, en Materiales Activos Diana que contienen niquelato dopados más preferentes, M^2 comprende uno o más metales en el estado de oxidación 4+ seleccionados de manganeso, titanio y circonio; M^3 comprende uno o más metales en el estado de oxidación 2+ seleccionados de magnesio, calcio, cobre, cinc y cobalto; M^4 comprende uno o más metales en estado de oxidación 4+ seleccionados de manganeso, titanio y circonio, y M^5 comprende uno o más

metales en el estado de oxidación 3+ seleccionados de aluminio, hierro, cobalto, molibdeno, cromo, vanadio, escandio e itrio.

5 Los Materiales Activos Diana que comprenden una estructura de capas de tipo P2 resultan particularmente ventajosos.

10 Los Materiales Activos Diana pueden prepararse mediante cualquier procedimiento conocido y/o conveniente. Por ejemplo, uno o más materiales precursores de los Materiales Activo Diana pueden calentarse (por ejemplo en un horno) con el fin de facilitar un procedimiento de reacción en estado sólido. Dicho procedimiento puede llevarse a cabo convenientemente en presencia de aire aunque también puede llevarse a cabo bajo una atmósfera inerte. Idealmente, el material o materiales precursores para los Materiales Activos Diana comprenden uno o más metales seleccionados de A, M¹, M², M³, M⁴ y M⁵, los cuales son tal como se ha definido anteriormente. Con particular preferencia, dicho metal o metales se encuentran presentes en los materiales precursores en una proporción estequiométrica que corresponde a las cantidades del metal o metales respectivos presentes en el Material Activo Diana.

15 Los materiales que contienen niquelato dopados (Materiales Activos Diana) de la presente invención resultan adecuados para la utilización en muchas aplicaciones diferentes, incluyendo celdas de ion sodio y/o ion litio y/o ion potasio que pueden utilizarse ampliamente por ejemplo en dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías, baterías recargables, dispositivos electroquímicos y dispositivos electrocrómicos.

20 Ventajosamente, uno o más Materiales Activos Diana pueden utilizarse en un electrodo, preferentemente un electrodo positivo (cátodo) y más preferentemente junto con un contraelectrodo y uno o más materiales electrolíticos. Los materiales electrolíticos pueden ser cualesquiera materiales convencionales o conocidos y pueden comprender uno o más electrolitos acuosos o uno o más electrolitos no acuosos.

25 También resulta posible convertir los derivados de ion sodio en materiales mixtos de ion litio/ion sodio utilizando un procedimiento de intercambio iónico.

30 Entre las maneras típicas de conseguir el intercambio de ión Na a ion Li se incluyen:

1. Mezclar el material de ion sodio con un material que contiene litio, p.ej. LiNO₃, calentando a una temperatura superior al punto de fusión de LiNO₃ (264°C), enfriarlos y después lavar el exceso de LiNO₃ y productos de reacción secundaria.
- 35 2. Tratar el material de ion Na con una solución acuosa de sales de litio, por ejemplo LiCl 1 M en agua, y
3. Tratar el material de ion Na con una solución no acuosa de sales de litio, por ejemplo LiBr, en uno o más alcoholes alifáticos, tales como hexanol, propanol, etc.

40 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

A continuación, se describe la presente invención haciendo referencia a las figuras siguientes, en las que:

45 la FIGURA 1(A) es el perfil de XRD para el compuesto conocido P2-Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O₂ utilizando en el Ejemplo 1 (ejemplo comparativo).

La FIGURA 1(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion sodio [V] vs. La capacidad específica del cátodo acumulada [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O₂.

50 La FIGURA 1(C) muestra el ciclo de corriente constante (CC/CV) de una celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y P2-Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O₂ en el rango de voltaje 1,0 a 4,2 V a 30°C en NaClO₄ 0,5 M, con carbonato de propileno (CP) y papel de filtro de fibra de vidrio (Whatman grado GF/A) utilizado como separador.

La FIGURA 2(A) es el perfil de XRD para el Material Activo Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: P2-Na_{0,67}Ni_{0,3}Mn_{0,6}Mg_{0,033}Ti_{0,067}O₂, tal como se generó en el Ejemplo 2.

55 La FIGURA 2(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. La capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // P2-Na_{0,67}Ni_{0,30}Mn_{0,60}Mg_{0,033}Ti_{0,067}O₂.

La FIGURA 2(C) muestra el ciclo de corriente constante (CC/CV) de la celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y P2-Na_{0,67}Ni_{0,3}Mn_{0,6}Mg_{0,033}Ti_{0,067}O₂ en el rango de voltaje 1,0 a 4,2 V a 30°C en NaClO₄ 0,5 M, carbonato de propileno (CP) y GF/A.

60 La FIGURA 3(A) es el perfil de XRD para el Material Activo Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: P2-Na_{0,67}Ni_{0,267}Mn_{0,533}Mg_{0,067}Ti_{0,133}O₂, tal como se generó en el Ejemplo 3.

La FIGURA 3(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. La capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // P2-Na_{0,67}Ni_{0,267}Mn_{0,533}Mg_{0,067}Ti_{0,133}O₂.

La FIGURA 3(C) muestra el ciclo de corriente constante (CC/CV) de la celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y $P2-Na_{0,67}Ni_{0,267}Mn_{0,533}Mg_{0,067}Ti_{0,133}O_2$ en el rango de voltaje 1,0 a 4,2 V a 30°C en $NaClO_4$ 0,5 M, carbonato de propileno (CP) y GF/A.

La FIGURA 4(A) es el perfil de XRD para el Material Activo Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: $P2-Na_{0,67}Ni_{0,25}Mn_{0,667}Mg_{0,083}O_2$, tal como se generó en el Ejemplo 4.

La FIGURA 4(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. La capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // $P2-Na_{0,67}Ni_{0,25}Mn_{0,667}Mg_{0,083}Ti_2O_2$.

La FIGURA 4(C) muestra el ciclo de corriente constante (CC/CV) de la celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y $P2-Na_{0,67}Ni_{0,25}Mn_{0,667}Mg_{0,083}Ti_2O_2$ en el rango de voltaje 1,0 a 4,2 V a 30°C en $NaClO_4$ 0,5 M, carbonato de propileno (CP) y GF/A.

La FIGURA 5(A) es el perfil de XRD para el Material Activo Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: $P2-Na_{0,67}Ni_{0,283}Mn_{0,567}Mg_{0,05}Ti_{0,10}O_2$, tal como se generó en el Ejemplo 5.

La FIGURA 5(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. La capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // $P2-Na_{0,67}Ni_{0,283}Mn_{0,567}Mg_{0,05}Ti_{0,10}O_2$.

La FIGURA 5(C) muestra el ciclo de corriente constante (CC/CV) de la celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y $P2-Na_{0,67}Ni_{0,283}Mn_{0,567}Mg_{0,05}Ti_{0,10}O_2$ en el rango de voltaje 1,0 a 4,2 V a 30°C en $NaClO_4$ 0,5 M, carbonato de propileno (CP) y GF/A.

La FIGURA 6(A) es el perfil de XRD para el Material Activo Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: $P2-Na_{0,70}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,110}Ti_{0,117}O_2$, tal como se generó en el Ejemplo 6.

La FIGURA 6(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. La capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // $P2-Na_{0,70}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,110}Ti_{0,117}O_2$.

La FIGURA 6(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante (capacidad específica del cátodo de descarga vs. número de ciclo) para una celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y $P2-Na_{0,70}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,110}Ti_{0,117}O_2$ en el rango de voltaje 1,0 a 4,3 V a 30°C en $NaPF_6$ 0,5 M en carbonato de etileno / carbonato de dietilo / carbonato de propileno.

La FIGURA 7(A) es el perfil de XRD para el Material Activo Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: $P2-Na_{0,60}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,060}Ti_{0,167}O_2$, tal como se generó en el Ejemplo 7.

La FIGURA 7(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. La capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // $P2-Na_{0,60}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,060}Ti_{0,167}O_2$.

La FIGURA 7(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante (capacidad específica del cátodo de descarga vs. número de ciclo) para una celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y $P2-Na_{0,60}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,060}Ti_{0,157}O_2$ en el rango de voltaje 1,0 a 4,3 V a 30°C en $NaPF_6$ 0,5 M en carbonato de etileno / carbonato de dietilo / carbonato de propileno.

La FIGURA 8(A) es el perfil de XRD para el Material Activo Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: $P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,093}Ti_{0,133}O_2$, tal como se generó en el Ejemplo 8.

La FIGURA 8(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. La capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // $P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,093}Ti_{0,133}O_2$.

La FIGURA 8(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante (capacidad específica del cátodo de descarga vs. número de ciclo) para una celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y $P2-Na_{0,67}Ni_{0,24}Mn_{0,533}Mg_{0,093}Ti_{0,133}O_2$ en el rango de voltaje 1,0 a 4,3 V a 30°C en $NaPF_6$ 0,5 M en carbonato de etileno / carbonato de dietilo / carbonato de propileno.

La FIGURA 9(A) es el perfil de XRD para el Material Activo Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: $P2-Na_{0,55}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,035}Ti_{0,192}O_2$, tal como se generó en el Ejemplo 9.

La FIGURA 9(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. La capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // $P2-Na_{0,55}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,035}Ti_{0,192}O_2$.

La FIGURA 9(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante (capacidad específica del cátodo de descarga vs. número de ciclo) para una celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y $P2-Na_{0,55}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,035}Ti_{0,192}O_2$ en el rango de voltaje 1,0 a 4,3 V a 30°C en $NaPF_6$ 0,5 M en carbonato de etileno / carbonato de dietilo / carbonato de propileno.

La FIGURA 10(A) es el perfil de XRD para el Material Activo Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: $P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Fe_{0,100}O_2$, tal como se utiliza en el Ejemplo 10.

La FIGURA 10(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // $P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Fe_{0,100}O_2$.

La FIGURA 10(C) muestra el perfil de vida de ciclo de corriente constante (capacidad específica del cátodo para la descarga vs. número de ciclo) para una celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y una Composición Activa Diana de fórmula: $P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Fe_{0,100}O_2$ en el rango de voltaje 1,0 a 4,3 V a 30°C en $NaPF_6$ 0,5 M, en carbonato de etileno / carbonato de dietilo / carbonato de propileno.

La FIGURA 11(A) es el perfil de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para el Material Activo Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: $P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Al_{0,100}O_2$, tal como se utiliza en el Ejemplo 11.

5 La FIGURA 11(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica del cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // $P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Al_{0,100}O_2$.

10 La FIGURA 11(C) muestra el perfil de vida de ciclo de corriente constante (capacidad específica del cátodo para la descarga vs. número de ciclo) para una celda de ion Na completa que comprende carbón duro (Carbotron P(J) Kureha) y una Composición Activa Diana P2 de la presente invención con la fórmula a continuación: $P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Fe_{0,100}O_2$ en el rango de voltaje 1,0 a 4,3 V a 30°C en $NaPF_6$ 0,5 M, en carbonato de etileno / carbonato de dietilo / carbonato de propileno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

15 Puede utilizarse cualquier procedimiento conveniente para generar los Materiales Activos Diana de la presente invención y una reacción química conveniente puede utilizar el método general a continuación:

MÉTODO GENERAL:

- 20 1) Mezclar íntimamente los materiales de partida (es decir, los precursores del Material Activo Diana) en la proporción estequiométrica correcta para el Material Activo Diana particular y comprimir formando un pellet.
 2) Calentar la mezcla resultante en un horno bajo una atmósfera adecuada que comprende, por ejemplo, aire ambiente, o una atmósfera inerte (p.ej., argón o nitrógeno) (los gases pueden ser de flujo, si se desea) a una única temperatura o en un rango de temperaturas de 400°C a 1.500°C hasta formarse el producto de reacción, y
 25 opcionalmente
 3) dejar que se enfríe el producto y después triturar para formar unos polvos.

30 La Tabla 1, a continuación, proporciona los materiales de partida y condiciones de calentamiento utilizados para preparar una composición (comparativa) conocida (Ejemplo 1) y los Materiales Activos Diana de la presente invención (Ejemplos 2 a 11).

TABLA 1

Ejemplo nº (Muestra nº)	Composición diana	Materiales de partida	Condiciones del horno
1 (X1657)	$P2-Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O_2$ (material conocido)	0,333 Na_2CO_3	900°C, aire, 8 horas
		0,333 $NiCO_3$	
		0,667 MnO_2	
2 (X1659)	$P2-Na_{0,67}Ni_{0,3}Mn_{0,6}Mg_{0,033}Ti_{0,067}O_2$ Fórmula general: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mn_{(2/3)-y}Mg_xTi_yO_2$, en la que $x = 1/30$ e $y = 1/15$	0,333 Na_2CO_3	900°C, aire, 8 horas
		0,300 $NiCO_3$	
		0,600 MnO_2	
		0,033 $Mg(OH)_2$	
3 (X1663)	$P2-Na_{0,67}Ni_{0,267}Mn_{0,533}Mg_{0,067}Ti_{0,133}O_2$ Fórmula general: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mn_{(2/3)-y}Mg_xTi_yO_2$, en la que $x = 1/15$ e $y = 2/15$	0,333 Na_2CO_3	900°C, aire, 8 horas
		0,267 $NiCO_3$	
		0,533 MnO_2	
		0,067 $Mg(OH)_2$	
4 (X1684)	$P2-Na_{0,67}Ni_{0,25}Mn_{0,667}Mg_{0,083}O_2$ Fórmula general: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mn_{(2/3)}Mg_xO_2$, en la que $x = 1/12$	0,333 Na_2CO_3	900°C, aire, 10 horas
		0,250 $NiCO_3$	
		0,667 MnO_2	
		0,083 $Mg(OH)_2$	
5 (X1713)	$P2-Na_{0,67}Ni_{0,283}Mn_{0,567}Mg_{0,05}Ti_{0,1}O_2$ Fórmula general: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mn_{(2/3)-y}Mg_xTi_yO_2$, en la que $x = 1/20$ e $y = 1/10$	0,333 Na_2CO_3	900°C, aire, 10 horas
		0,283 $NiCO_3$	
		0,567 MnO_2	
		0,050 $Mg(OH)_2$	
6 (X1919)	$P2-Na_{0,7}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,110}Ti_{0,117}O_2$	0,350 Na_2CO_3	900°C, aire, 8 horas
		0,240 $NiCO_3$	
		0,533 MnO_2	
		0,110 $Mg(OH)_2$	
		0,117 TiO_2	

7 (X1921)	$P2-Na_{0,6}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,060}Ti_{0,167}O_2$	0,300 Na_2CO_3	900°C, aire, 8 horas
		0,240 $NiCO_3$	
		0,533 MnO_2	
		0,060 $Mg(OH)_2$	
		0,167 TiO_2	
8 (X1922)	$P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,093}Ti_{0,133}O_2$	0,333 Na_2CO_3	900°C, aire, 8 horas
		0,240 $NiCO_3$	
		0,533 MnO_2	
		0,093 $Mg(OH)_2$	
		0,133 TiO_2	
9 (X1923)	$P2-Na_{0,55}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,035}Ti_{0,92}O_2$	0,275 Na_2CO_3	900°C, aire, 8 horas
		0,240 $NiCO_3$	
		0,533 MnO_2	
		0,035 $Mg(OH)_2$	
		0,192 TiO_2	
10 (X1926)	$P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Fe_{0,100}O_2$	0,333 Na_2CO_3	900°C, aire, 8 horas
		0,240 $NiCO_3$	
		0,533 MnO_2	
		0,043 $Mg(OH)_2$	
		0,083 TiO_2	
11 (X1927)	$P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Al_{0,100}O_2$	0,333 Na_2CO_3	900°C, aire, 8 horas
		0,240 $NiCO_3$	
		0,533 MnO_2	
		0,043 $Mg(OH)_2$	
		0,083 TiO_2	
		0,100 $Al(OH)_3$	

Análisis del producto utilizando XRD

5 Las técnicas de análisis mediante difracción de rayos X se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de polvos Siemens D5000 para confirmar que los materiales diana deseados habían sido preparados, para establecer la pureza de la fase del material de producto y para determinar los tipos de impureza presentes. A partir de esta formación resulta posible determinar los parámetros de red de las celdas unitarias.

10 Las condiciones operativas generales de la XRD utilizada para analizar los materiales eran las siguientes:

Tamaños de ranura: 1 mm, 1 mm, 0,1 mm
Rango: $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$
Longitud de onda de los rayos X = 1,5418 Å (Angstroms) (Cu K α)
Velocidad: 1,0 segundos/etapa
15 Incremento: $0,025^\circ$

Resultados electroquímicos

20 Se sometieron a ensayo los materiales diana utilizando una celda de ensayo de ion Na utilizando un ánodo de carbón duro. Las celdas se generaron utilizando los procedimientos siguientes:
una celda de ensayo electroquímico de ion de Na que contiene el material activo se construyó de la manera siguiente:

Procedimiento genérico para generar una celda de ion Na de carbón duro

25 El electrodo positivo se preparó mediante moldeo por solvente de una suspensión del material activo, carbono conductor, ligante y solvente. El carbono conductor utilizado era Super P (Timcal). Como ligante se utilizó PVdF y como solvente se utilizó N-metil-2-pirrolidona (NMP). A continuación, la suspensión se moldeó en hoja de aluminio y se calentó hasta evaporar la mayor parte del solvente y se formó una película de electrodo. A continuación, se secó el electrodo bajo vacío dinámico a aproximadamente 120°C. La película de electrodo contenía los componentes siguientes, expresados en porcentaje en peso: 88% de material activo, 6% de carbono Super P y 6% de ligante de PVdF.

35 Se preparó el electrodo negativo mediante moldeo por solvente de una suspensión del material activo carbón duro (Carbotron P/J, suministrado por Kureha), carbono conductor, ligante y solvente. El carbono conductor utilizado era Super P (Timcal). Como ligante se utilizó PVdF y como solvente se utilizó N-metil-2-pirrolidona (NMP). A continuación, la suspensión se moldeó en hoja de aluminio y se calentó hasta evaporar la mayor parte del solvente y

se formó una película de electrodo. A continuación, se secó el electrodo bajo vacío dinámico a aproximadamente 120°C. La película de electrodo contenía los componentes siguientes, expresados en porcentaje en peso: 89% de material activo, 2% de carbono Super P y 9% de ligante de PVdF.

5 Ensayo de celdas

Las celdas se sometieron a ensayo de la manera siguiente, utilizando técnicas de Ciclo de Corriente Constante.

10 Se cicló la celda a una densidad de corriente dada entre los límites de voltaje preconfigurados. Se utilizó un ciclador de batería comercial de Maccor Inc. (Tulsa, OK, USA). Durante la carga, los iones alcalinos son extraídos del material activo del cátodo. Durante la descarga, los iones alcalinos se reinsertan en el material activo del cátodo.

Comentario de los resultados

15 Ejemplo 1: P2-Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O₂

La figura 1(A) muestra el patrón de difracción de los rayos X del material conocido Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O₂ (número de muestra: X1657). El patrón demuestra que este material se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

20 En referencia a las figuras 1(B)-(C):

Los datos mostrados en las figuras 1(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo P2-Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O₂ en una celda de ion Na (celda n° 311044) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de NaClO₄ en carbonato de propileno (CP). Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de 0,2 mA/cm² entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,20 V. Con el fin de garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,2 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C.

30 Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

35 La FIGURA 1(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion sodio [V] vs. la capacidad específica del cátodo acumulada [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es grande, indicando la relativamente pobre reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na en este material de cátodo.

40 La figura 1(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// P2-Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O₂. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 1,27 mAh/g. Para el ciclo 20, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 61 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de capacidad de aproximadamente 52% a lo largo de 20 ciclos o una media de 2,6% en cada ciclo. El material de cátodo bajo ensayo demuestra claramente un comportamiento de retención de la capacidad relativamente pobre.

50 Ejemplo 2: P2-Na_{0,67}Ni_{0,3}Mn_{0,6}Mg_{0,033}Ti_{0,067}O₂

La figura 2(A) muestra el patrón de difracción de rayos X de Na_{0,67}Ni_{0,3}Mn_{0,6}Mg_{0,033}Ti_{0,067}O₂ (número de muestra: X1659). El patrón demuestra que la muestra se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

En referencia a las figuras 2(B)-(C):

55 Los datos mostrados en las figuras 2(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo P2-Na_{0,67}Ni_{0,3}Mn_{0,6}Mg_{0,033}Ti_{0,067}O₂ en una celda de ion Na (celda n° 311051) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de NaClO₄ en carbonato de propileno (CP). Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de 0,2 mA/cm² entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,2 V. Con el fin de garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,2 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C.

65

Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

5 La FIGURA 2(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // P2-Na_{0,67}Ni_{0,30}Mn_{0,60}Mg_{0,033}Ti_{0,067}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es pequeña, indicando la excelente reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na. Además, la naturaleza generalmente simétrica del perfil de voltaje de carga/descarga confirma la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción.

15 La figura 2(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// P2-Na_{0,67}Ni_{0,30}Mn_{0,60}Ti_{0,067}O₂. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 117 mAh/g. Para el ciclo 30, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 106 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de capacidad de aproximadamente 9,4 % a lo largo de 30 ciclos o una media de 0,3 % en cada ciclo. El material de cátodo bajo ensayo demuestra claramente un comportamiento de retención de la capacidad excelente.

20 Ejemplo 3: P2-Na_{0,67}Ni_{0,267}Mn_{0,533}Mg_{0,067}Ti_{0,133}O₂

La figura 3(A) muestra el patrón de difracción de rayos X de Na_{0,67}Ni_{0,267}Mn_{0,533}Mg_{0,067}Ti_{0,133}O₂ (número de muestra: X1663). El patrón demuestra que la muestra se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

25 En referencia a las figuras 3(B)-(C):

Los datos mostrados en las figuras 3(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo P2-Na_{0,67}Ni_{0,267}Mn_{0,533}Mg_{0,067}Ti_{0,133}O₂ en una celda de ion Na (celda n° 311058) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de NaClO₄ en carbonato de propileno (CP). Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de 0,2 mA/cm² entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,2 V. Con el fin de garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,2 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C.

35 Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

40 La FIGURA 3(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // P2-Na_{0,67}Ni_{0,267}Mn_{0,533}Mg_{0,067}Ti_{0,133}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es pequeña, indicando la excelente reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na. Además, la naturaleza generalmente simétrica del perfil de voltaje de carga/descarga confirma la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción.

50 La figura 3(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// P2-Na_{0,67}Ni_{0,267}Mn_{0,533}Mg_{0,067}Ti_{0,133}O₂. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 105 mAh/g. Para el ciclo 30, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 101 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de capacidad de aproximadamente 3,8 % a lo largo de 30 ciclos o una media de 0,13 % en cada ciclo. El material de cátodo bajo ensayo demuestra claramente un comportamiento de retención de la capacidad excelente.

55 Ejemplo 4: P2-Na_{0,67}Ni_{0,25}Mn_{0,667}Mg_{0,083}O₂

La figura 4(A) muestra el patrón de difracción de rayos X de Na_{0,67}Ni_{0,25}Mn_{0,667}Mg_{0,083}O₂ (número de muestra: X1684). El patrón demuestra que la muestra se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

60 En referencia a las figuras 4(B)-(C):

Los datos mostrados en las figuras 4(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo P2-Na_{0,67}Ni_{0,25}Mn_{0,667}Mg_{0,083}O₂ en una celda de ion Na (celda n° 312020) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de NaClO₄ en carbonato de propileno (CP). Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de 0,2 mA/cm² entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,20 V. Con el fin de

garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,2 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C.

- 5 Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

10 La FIGURA 4(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // P2-Na_{0,67}Ni_{0,25}Mn_{0,667}Mg_{0,083}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es pequeña, indicando la excelente reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na. Además, la naturaleza generalmente simétrica del perfil de voltaje de carga/descarga confirma la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción.

15 La figura 4(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// P2-Na_{0,67}Ni_{0,25}Mn_{0,667}Mg_{0,083}O₂. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 96 mAh/g. Para el ciclo 30, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 95 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de capacidad de aproximadamente 1,0 % a lo largo de 30 ciclos o una media de 0,03 % en cada ciclo. El material de cátodo bajo ensayo demuestra claramente un comportamiento de retención de la capacidad excelente.

25 Ejemplo 5: P2-Na_{0,67}Ni_{0,283}Mn_{0,567}Mg_{0,05}Ti_{0,1}O₂

La figura 5(A) muestra el patrón de difracción de rayos X de Na_{0,67}Ni_{0,283}Mn_{0,567}Mg_{0,05}Ti_{0,1}O₂ (número de muestra: X1713). El patrón demuestra que la muestra se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

30 En referencia a las figuras 5(B)-(C):

Los datos mostrados en las figuras 5(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo P2-Na_{0,67}Ni_{0,283}Mn_{0,567}Mg_{0,05}Ti_{0,10}O₂ en una celda de ion Na (celda nº 401018) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de NaClO₄ en carbonato de propileno (CP). Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de 0,2 mA/cm² entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,20 V. Con el fin de garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,2 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C.

40 Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

45 La FIGURA 5(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // P2-Na_{0,67}Ni_{0,283}Mn_{0,567}Mg_{0,05}Ti_{0,10}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es pequeña, indicando la excelente reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na. Además, la naturaleza generalmente simétrica del perfil de voltaje de carga/descarga confirma la excelente reversibilidad de las reacciones de extracción-inserción.

50 La figura 5(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// P2-Na_{0,67}Ni_{0,283}Mn_{0,567}Mg_{0,05}Ti_{0,10}O₂. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 97 mAh/g. Para el ciclo 30, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 92 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de capacidad de aproximadamente 5,2 % a lo largo de 30 ciclos o una media de 0,17 % en cada ciclo. El material de cátodo bajo ensayo demuestra claramente un comportamiento de retención de la capacidad excelente.

60 Ejemplo 6: P2-Na_{0,7}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,110}Ti_{0,117}O₂

La figura 6(A) muestra el patrón de difracción de rayos X de Na_{0,7}Ni_{0,24}Mn_{0,533}Mg_{0,110}Ti_{0,117}O₂ (número de muestra: X1919). El patrón demuestra que la muestra se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

En referencia a las figuras 6(B)-(C):

Los datos mostrados en las figuras 6(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo $P2-Na_{0,70}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,110}Ti_{0,117}O_2$ en una celda de ion Na (celda nº 410001) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de $NaPF_6$ en carbonato de etileno/carbonato de dietilo/carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,30 V. Con el fin de garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,3 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C .

Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

La FIGURA 6(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // $P2-Na_{0,70}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,110}Ti_{0,117}O_2$. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es pequeño, indicando la excelente reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na en este material de cátodo.

La figura 6(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// $P2-Na_{0,70}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,110}Ti_{0,117}O_2$. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 108 mAh/g. Para el ciclo 6, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 108 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de la capacidad de aproximadamente 0% a lo largo de 4 ciclos. El material de cátodo bajo ensayo demuestra claramente un comportamiento de retención de la capacidad excelente.

Ejemplo 7: $P2-Na_{0,60}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,060}Ti_{0,167}O_2$

La figura 7(A) muestra el patrón de difracción de rayos X de $Na_{0,6}Ni_{0,24}Mn_{0,533}Mg_{0,060}Ti_{0,167}O_2$ (número de muestra: X1921). El patrón demuestra que la muestra se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

En referencia a las figuras 7(B)-(C):

Los datos mostrados en las figuras 7(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo $P2-Na_{0,60}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,060}Ti_{0,167}O_2$ en una celda de ion Na (celda nº 410003) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de $NaPF_6$ en carbonato de etileno/carbonato de dietilo/carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,30 V. Con el fin de garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,3 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C .

Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

La FIGURA 7(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // $P2-Na_{0,60}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,060}Ti_{0,157}O_2$. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es pequeño, indicando la excelente reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na en este material de cátodo.

La figura 7(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// $P2-Na_{0,60}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,060}Ti_{0,167}O_2$. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 94 mAh/g. Para el ciclo 7, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 91 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de la capacidad de aproximadamente 3 % a lo largo de 7 ciclos. El material de cátodo bajo ensayo demuestra claramente un buen comportamiento de retención de la capacidad.

Ejemplo 8: P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,093}Ti_{0,133}O₂

La figura 8(A) muestra el patrón de difracción de rayos X de Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,093}Ti_{0,133}O₂ (número de muestra: X1922). El patrón demuestra que la muestra se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

En referencia a las figuras 8(B)-(C):

Los datos mostrados en las figuras 8(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,093}Ti_{0,133}O₂ en una celda de ion Na (celda nº 410004) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de NaPF₆ en carbonato de etileno/carbonato de dietilo/carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de 0,2 mA/cm² entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,30 V. Con el fin de garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,3 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C.

Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

La FIGURA 8(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,093}Ti_{0,133}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es pequeño, indicando la excelente reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na en este material de cátodo.

La figura 8(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,093}Ti_{0,133}O₂. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 100 mAh/g. Para el ciclo 5, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 99 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de la capacidad de aproximadamente 1 % a lo largo de 5 ciclos. El material de cátodo bajo ensayo demuestra claramente un comportamiento de retención de la capacidad excelente.

Ejemplo 9: P2-Na_{0,55}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,035}Ti_{0,192}O₂

La figura 9(A) muestra el patrón de difracción de rayos X de Na_{0,55}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,035}Ti_{0,192}O₂ (número de muestra: X1923). El patrón demuestra que la muestra se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

En referencia a las figuras 9(B)-(C):

Los datos mostrados en las figuras 9(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo P2-Na_{0,55}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,035}Ti_{0,192}O₂ en una celda de ion Na (celda nº 410005) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de NaPF₆ en carbonato de etileno/carbonato de dietilo/carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de 0,2 mA/cm² entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,30 V. Con el fin de garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,3 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C.

Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

La FIGURA 9(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // P2-Na_{0,55}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,035}Ti_{0,192}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es pequeño, indicando la excelente reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na en este material de cátodo.

La figura 9(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// P2-Na_{0,55}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,035}Ti_{0,192}O₂. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 93 mAh/g. Para el ciclo 4, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 89 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de la capacidad de aproximadamente 4 % a lo

largo de 4 ciclos. El material de cátodo bajo ensayo demuestra un comportamiento de retención de la capacidad razonable.

Ejemplo 10: P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Fe_{0,1}O₂

La figura 10(A) muestra el patrón de difracción de rayos X de Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Fe_{0,102} (número de muestra: X1926). El patrón demuestra que la muestra se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

En referencia a las figuras 10(B)-(C):

Los datos mostrados en las figuras 10(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Fe_{0,1}O₂ en una celda de ion Na (celda n° 410006) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de NaPF₆ en carbonato de etileno/carbonato de dietilo/carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de 0,2 mA/cm² entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,30 V. Con el fin de garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,3 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C.

Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

La FIGURA 10(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Fe_{0,1}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es pequeño, indicando la excelente reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na en este material de cátodo.

La figura 10(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Fe_{0,1}O₂. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 101 mAh/g. Para el ciclo 3, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 97 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de la capacidad de aproximadamente 4 % a lo largo de 3 ciclos. El material de cátodo bajo ensayo demuestra un comportamiento de retención de la capacidad razonable.

Ejemplo 11: P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Al_{0,1}O₂

La figura 11(A) muestra el patrón de difracción de rayos X de Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Al_{0,1}O₂ (número de muestra: X1927). El patrón demuestra que la muestra se ajusta a una estructura en capas de tipo P2.

En referencia a las figuras 11(B)-(C):

Los datos mostrados en las figuras 11(B)-(C) se derivan de los datos de ciclado de corriente constante para un material activo de cátodo P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Al_{0,1}O₂ en una celda de ion Na (celda n° 410007) en la que dicho material de cátodo se acopló con un material de ánodo de carbón duro (Carbotron P(J)). El electrolito utilizado era una solución 0,5 M de NaPF₆ en carbonato de etileno/carbonato de dietilo/carbonato de propileno. Los datos de corriente constante se recogieron a una densidad de corriente aproximada de 0,2 mA/cm² entre los límites de voltaje de 1,00 y 4,30 V. Con el fin de garantizar que la celda de ion Na se encontraba totalmente cargada, la celda se mantuvo potencioestáticamente a 4,3 V al final del proceso de carga de corriente constante hasta que la densidad de corriente cayese a 10% del valor de corriente constante. Los ensayos se llevaron a cabo a 30°C.

Durante el proceso de carga de la celda, se extraen los iones sodio del material activo del cátodo y se insertan en el ánodo de carbón duro. Durante el posterior proceso de descarga, los iones sodio se extraen del carbón duro y se reinsertan en el material activo del cátodo.

La FIGURA 11(B) muestra el perfil de voltaje de la celda (es decir, el voltaje de la celda de ion Na [V] vs. la capacidad acumulada específica de cátodo [mAh/g]) para los primeros 4 ciclos de carga/descarga de la celda de carbón duro // P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Al_{0,1}O₂. Estos datos demuestran que el nivel de histéresis del voltaje (es decir, la diferencia de voltaje entre los procesos de carga y descarga) es pequeño, indicando la excelente reversibilidad cinética de las reacciones de extracción-inserción del ion Na en este material de cátodo.

La figura 11(C) muestra el perfil de vida del ciclo de corriente constante, es decir, la relación entre la capacidad específica del cátodo para la descarga [mAh/g] y el número de ciclos para la celda de carbón duro// P2-Na_{0,67}Ni_{0,240}Mn_{0,533}Mg_{0,043}Ti_{0,083}Al_{0,1}O₂. Para el ciclo 1, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de

ES 2 686 823 T3

aproximadamente 101 mAh/g. Para el ciclo 3, la capacidad específica de descarga para el cátodo era de aproximadamente 97 mAh/g. Ello representa un desvanecimiento de la capacidad de aproximadamente 4 % a lo largo de 3 ciclos. El material de cátodo bajo ensayo demuestra un comportamiento de retención de la capacidad razonable.

5

REIVINDICACIONES

1. Material de niquelato dopado con la fórmula general:



en la que:

A comprende uno o más metales alcalinos seleccionados de sodio, litio y potasio,

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

M^2 comprende uno o más metales en estado de oxidación 4+,

M^3 comprende uno o más metales en estado de oxidación 2+,

M^4 comprende uno o más metales en estado de oxidación 4+, y

M^5 comprende uno o más metales en estado de oxidación 3+,

en la que:

$$0,4 \leq a < 0,9,$$

$$0 < v < 0,5,$$

por lo menos uno de w e y es > 0,

$$x > 0,$$

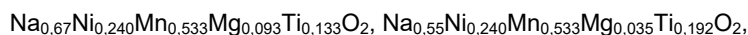
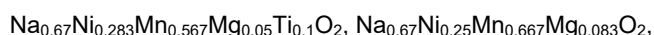
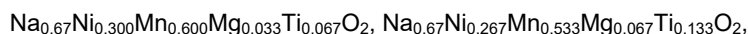
$$z \geq 0,$$

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

y en los que a, v, w, x, y y z se seleccionan para mantener la electroneutralidad.

2. Material de niquelato dopado según la reivindicación 1, en el que M^2 comprende uno o más metales seleccionados de manganeso, titanio y circonio; M^3 comprende uno o más metales seleccionados de magnesio, calcio, cobre, cinc y cobalto; M^4 comprende uno o más metales seleccionados de manganeso, titanio y circonio, y M^5 comprende uno o más metales seleccionados de aluminio, hierro, cobalto, molibdeno, cromo, vanadio, escandio e itrio.

3. Material de niquelato dopado según la reivindicación 1 seleccionado de uno o más de:



y



4. Material de niquelato dopado según la reivindicación 1, que comprende una estructura en capas de tipo P2.

5. Procedimiento para preparar un material de niquelato dopado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende las etapas: a) mezclar entre sí uno o más materiales precursores que comprenden uno o más metales seleccionados de A, M^1 , M^2 , M^3 , M^4 y M^5 , en una proporción estequiométrica que corresponde a la cantidad del metal o metales respectivos A, M^1 , M^2 , M^3 , M^4 y M^5 presentes en el material de niquelato dopado, y b) calentar la mezcla resultante en un horno a una única temperatura o en un rango de temperaturas de entre 400°C y 1.500°C hasta formarse producto de reacción.

6. Utilización de uno o más materiales de níquelato dopado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en un dispositivo de aplicación seleccionado de un dispositivo de almacenamiento de energía, una batería, una batería recargable, un dispositivo electroquímico, un dispositivo electrocrómico y una celda de ion Na.
- 5 7. Batería que comprende uno o más materiales de níquelato dopados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
8. Electrodo que comprende uno o más materiales de níquelato dopados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 10 9. Electrodo positivo que comprende uno o más materiales de níquelato dopados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 15 10. Procedimiento para almacenar energía eléctrica, que comprende la utilización de un dispositivo que comprende uno o más materiales de níquelato dopados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

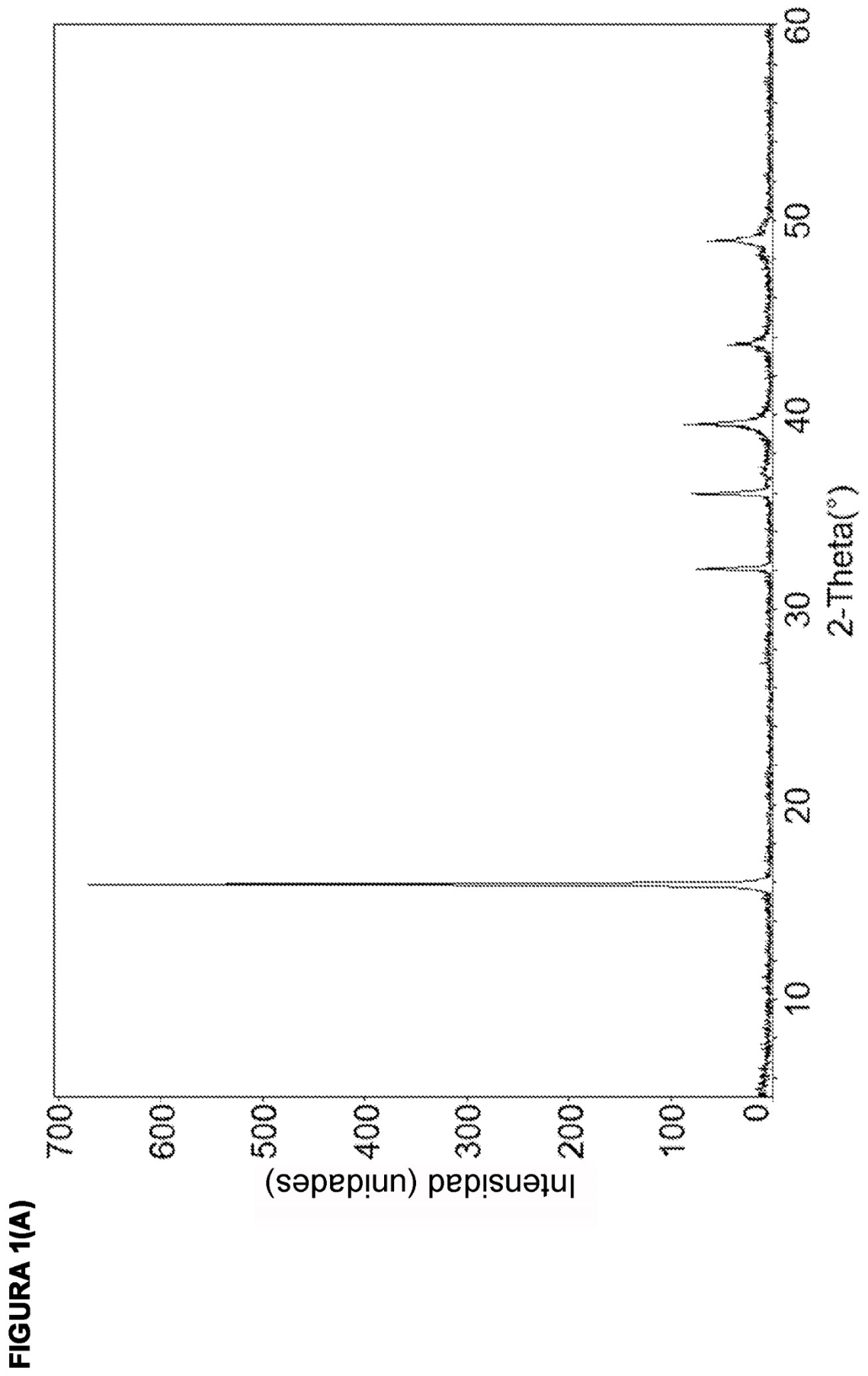


FIGURA 1(B)

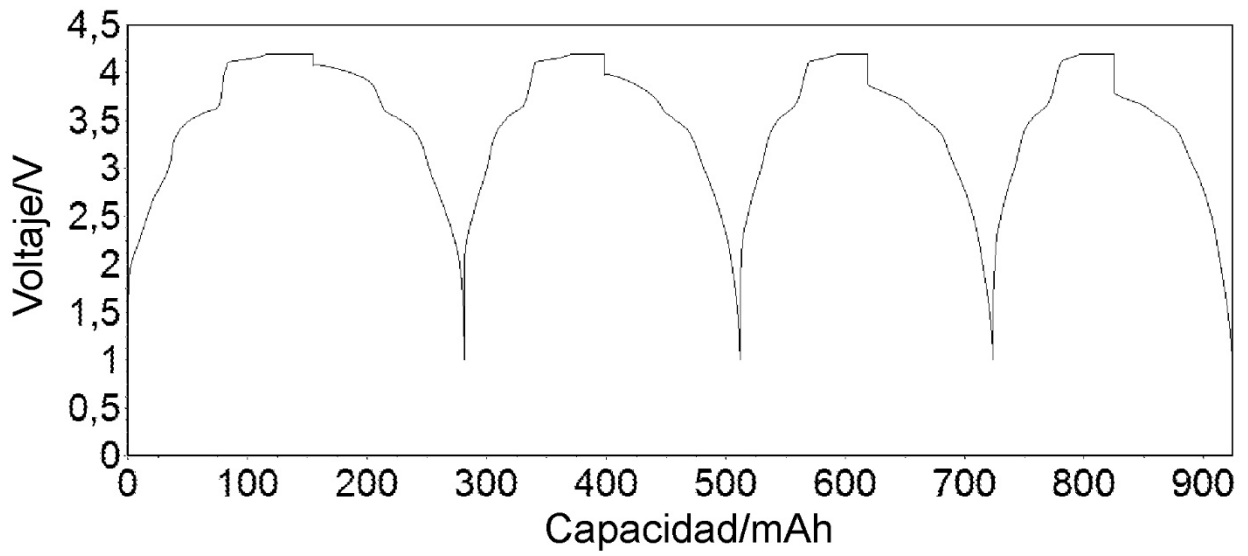
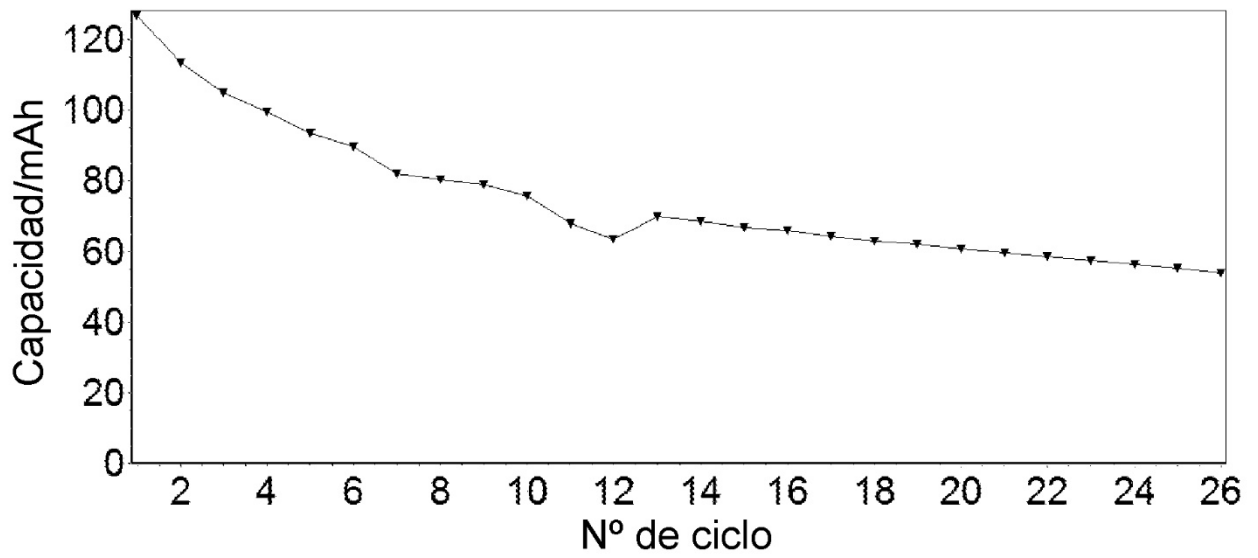


FIGURA 1(C)



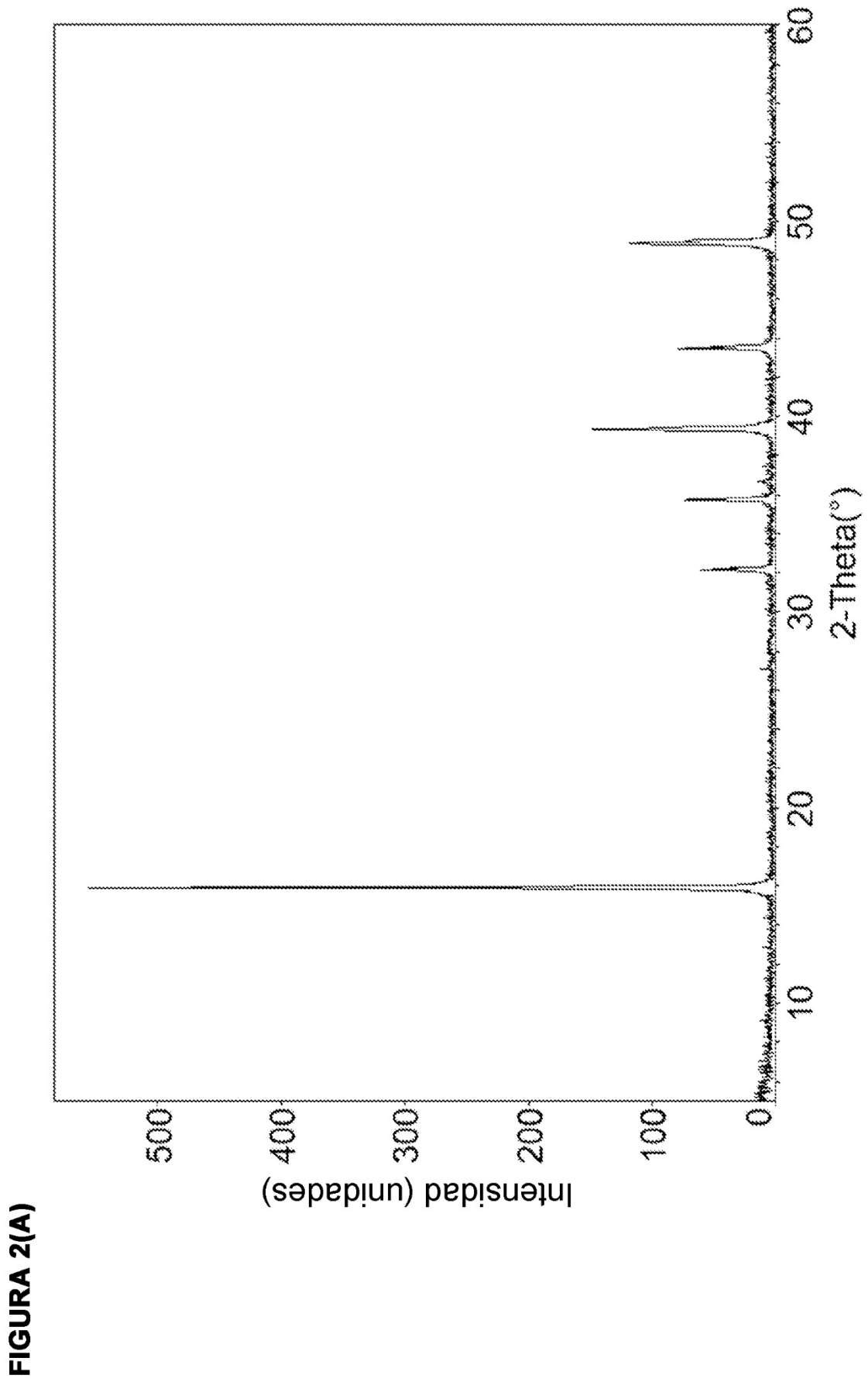


FIGURA 2(B)

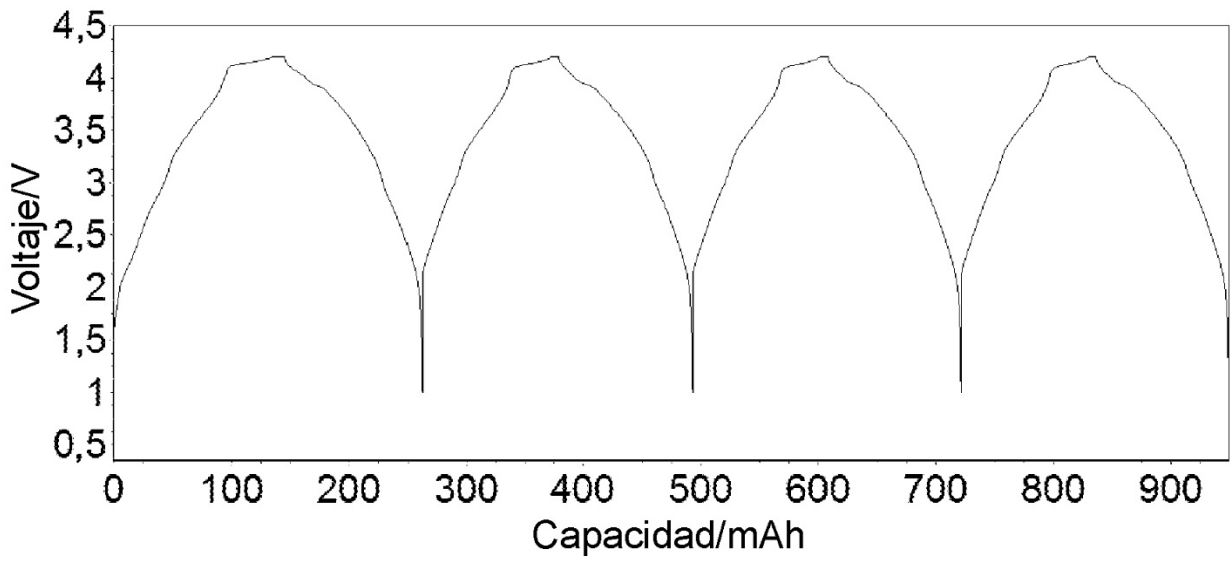


FIGURA 2(C)

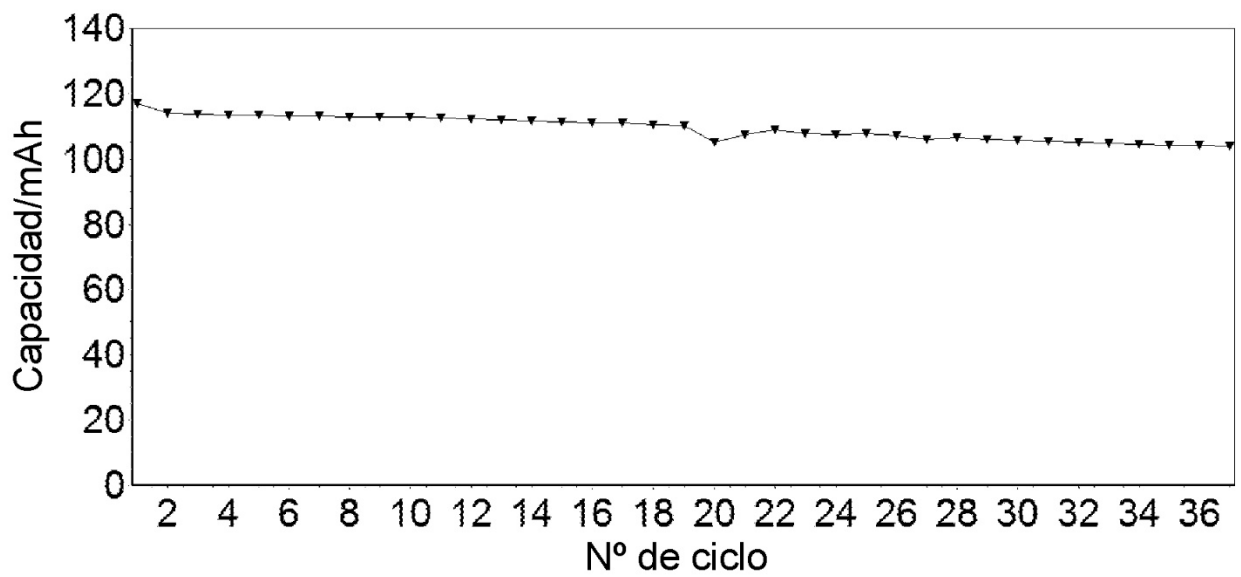


FIGURA 3(A)

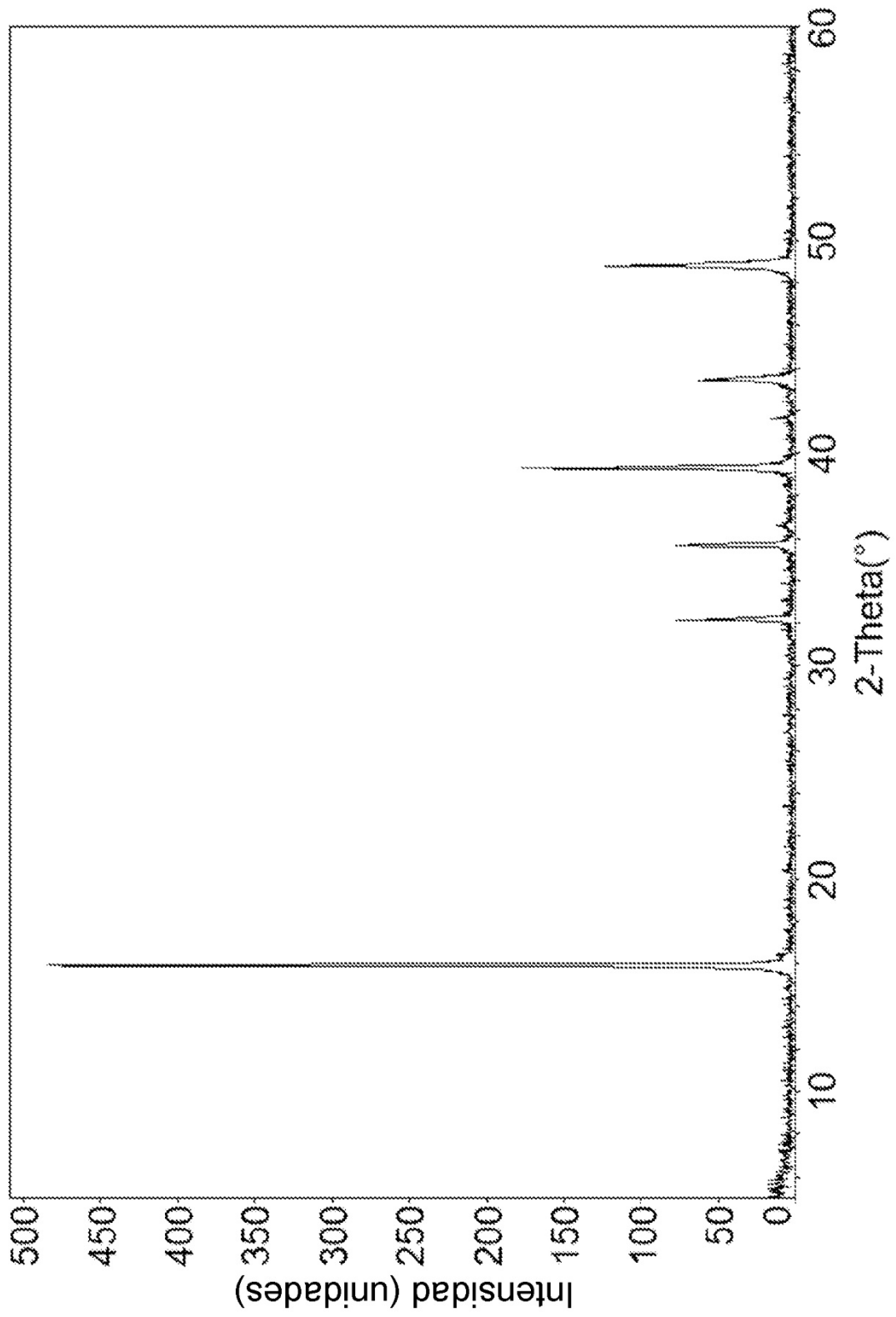


FIGURA 3(B)

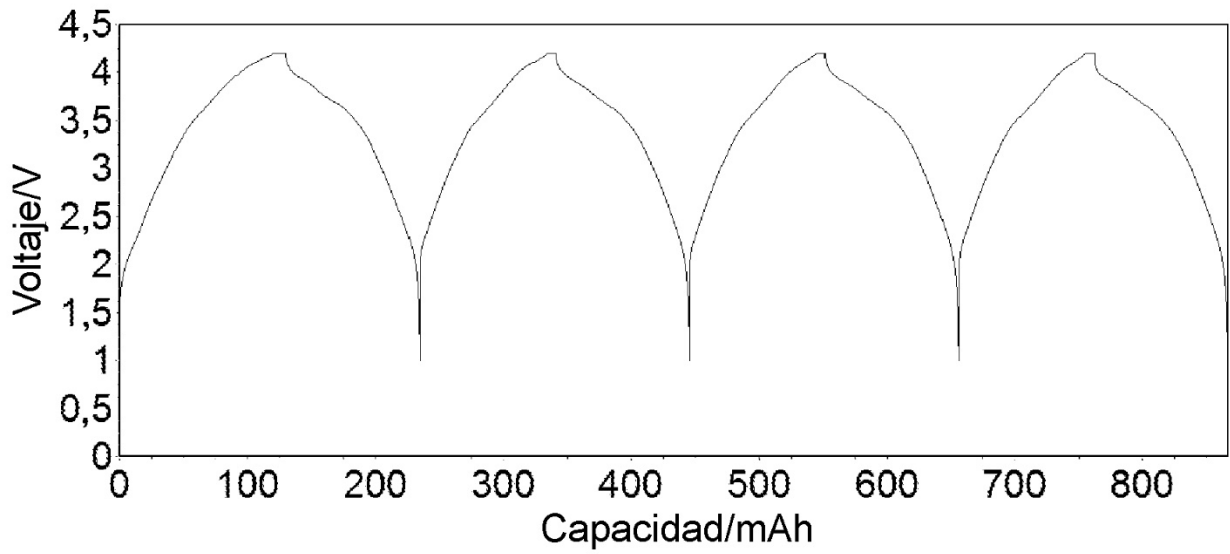
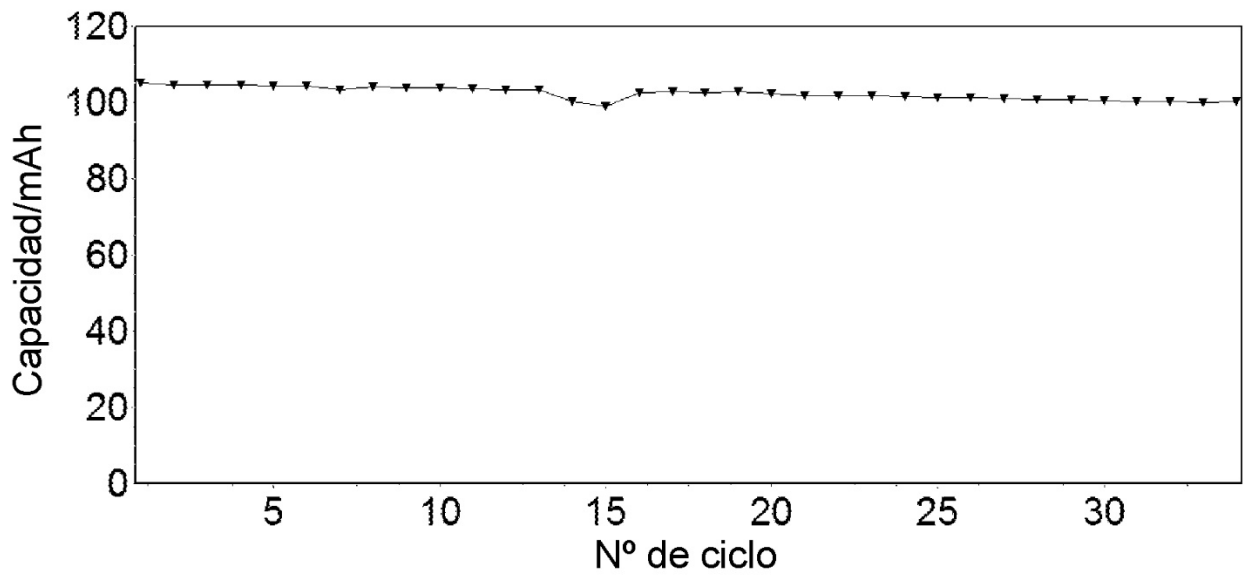


FIGURA 3(C)



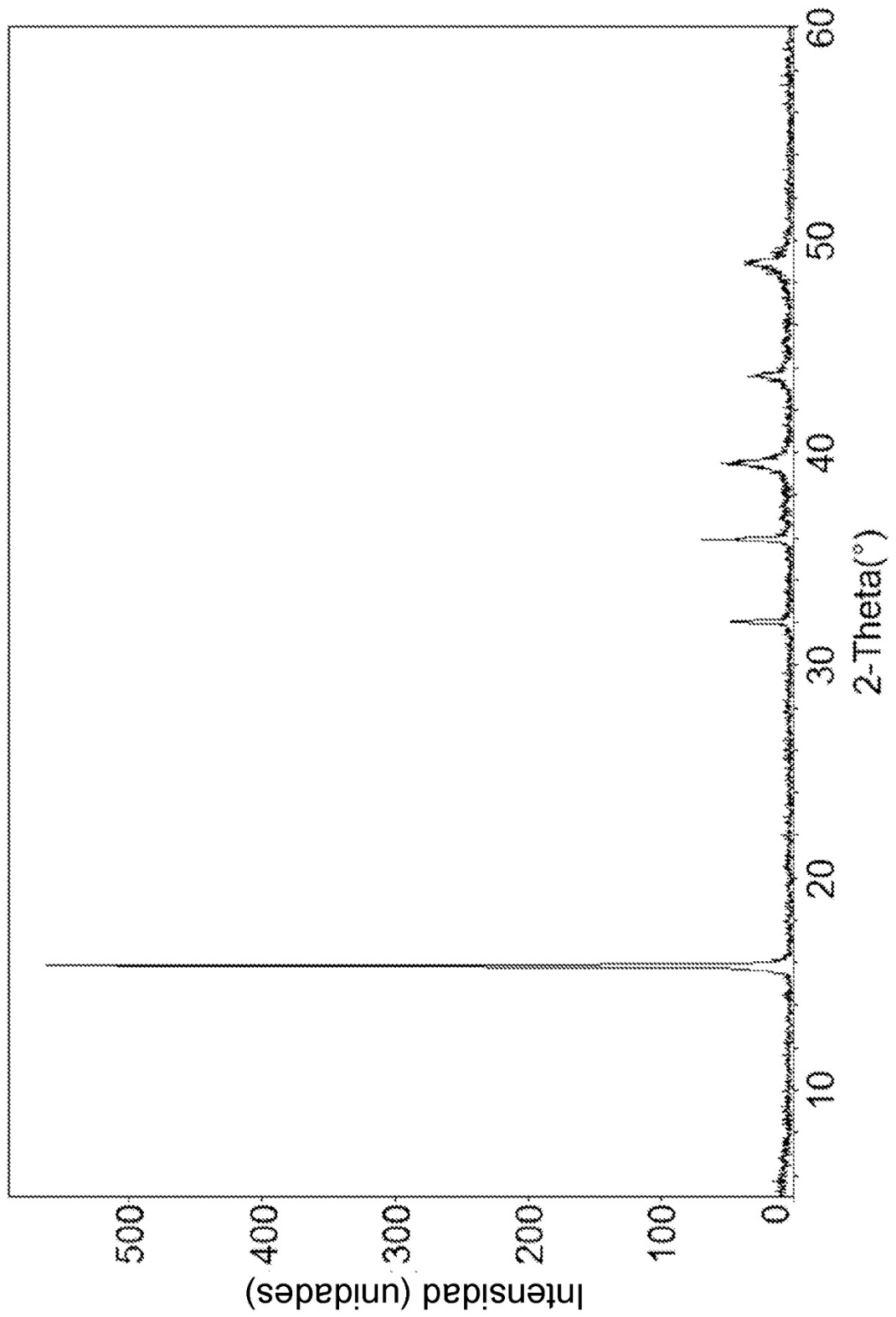


FIGURA 4(A)

FIGURA 4(B)

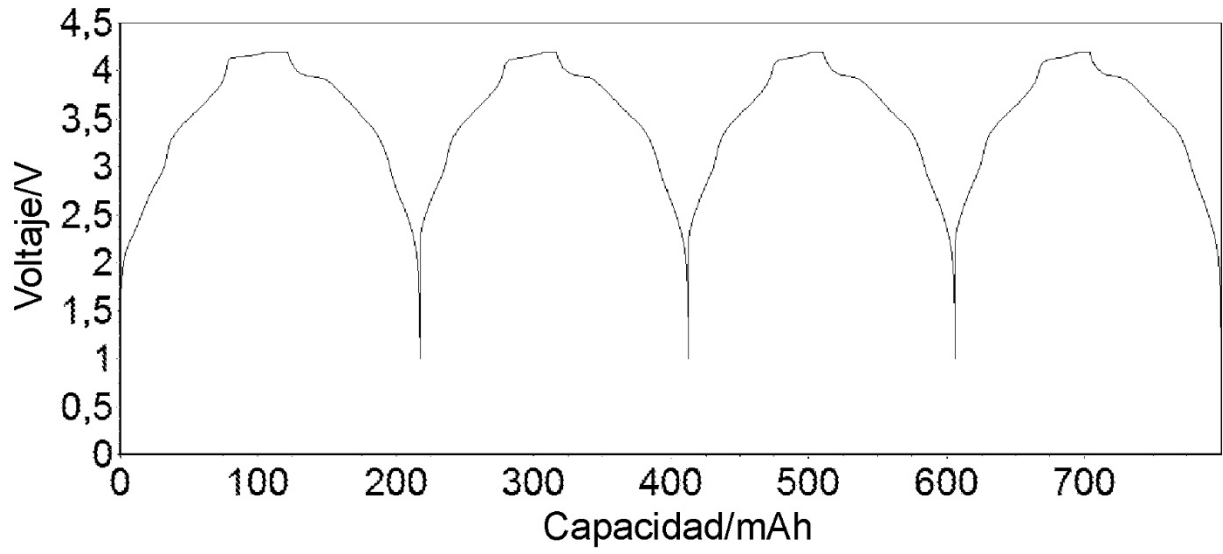


FIGURA 4(C)

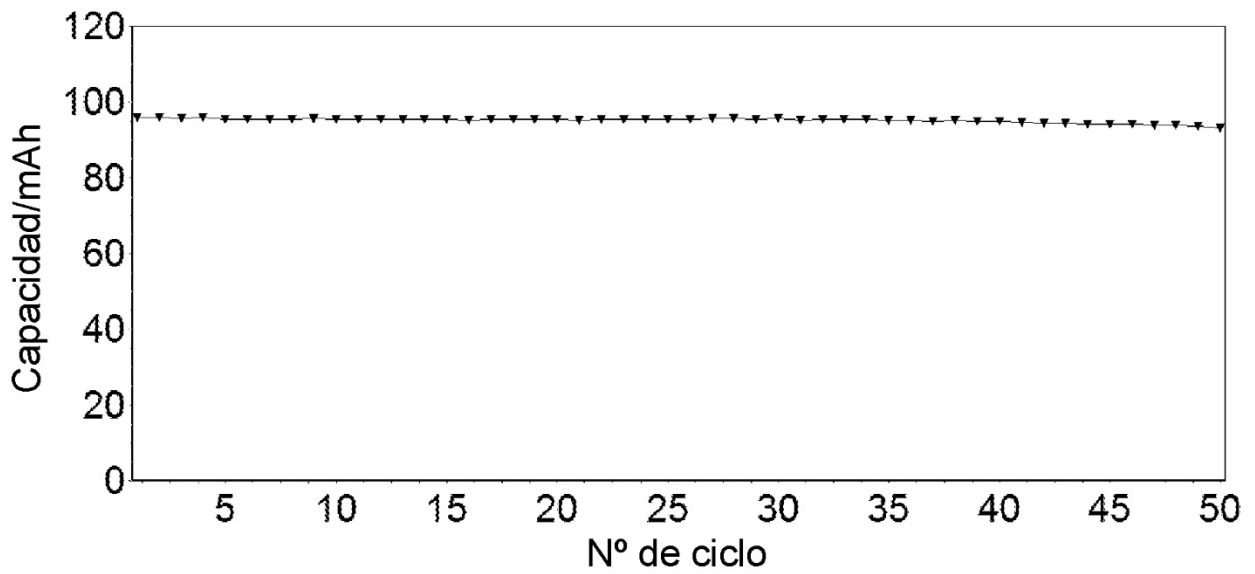


FIGURA 5(A)

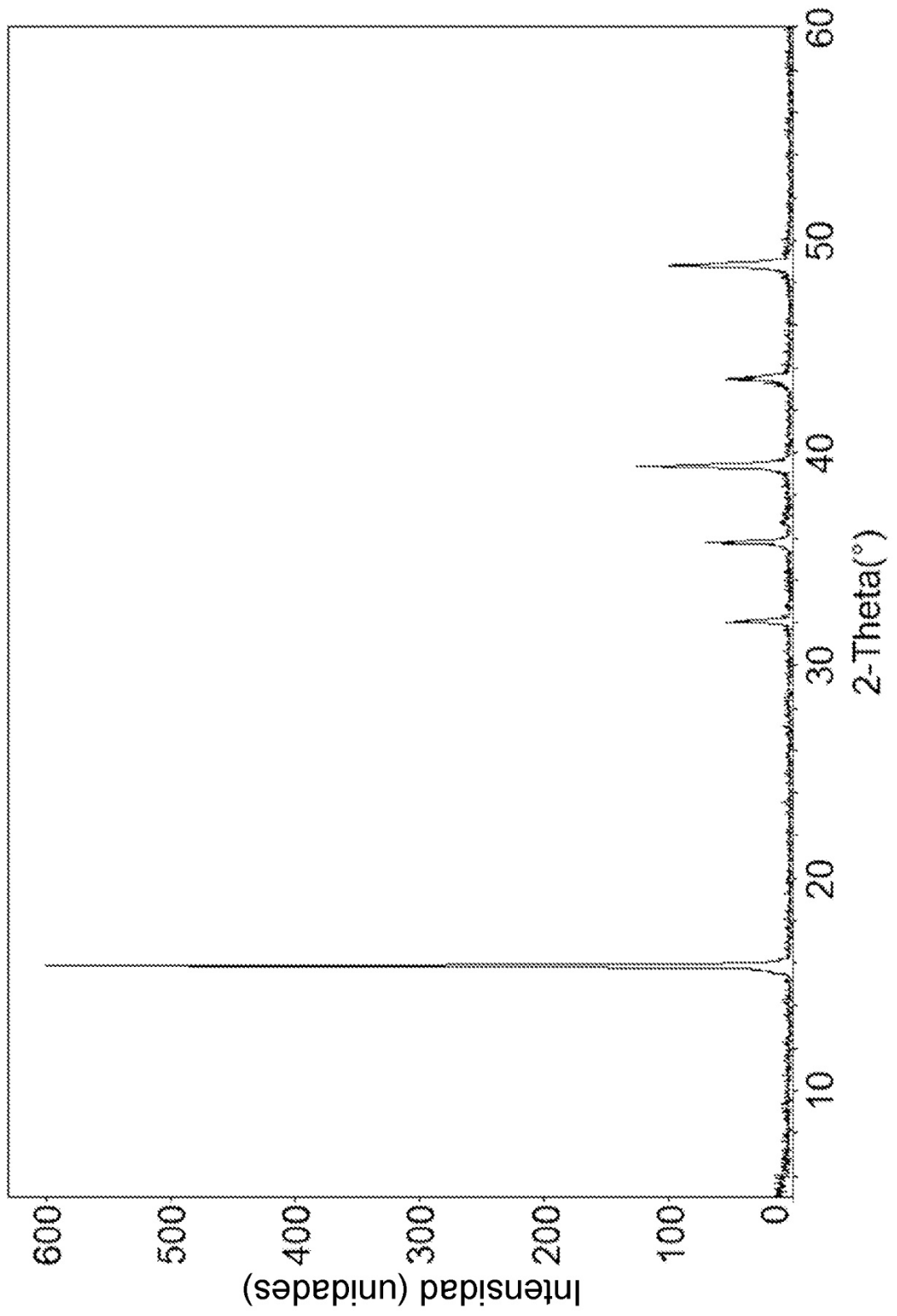


FIGURA 5(B)

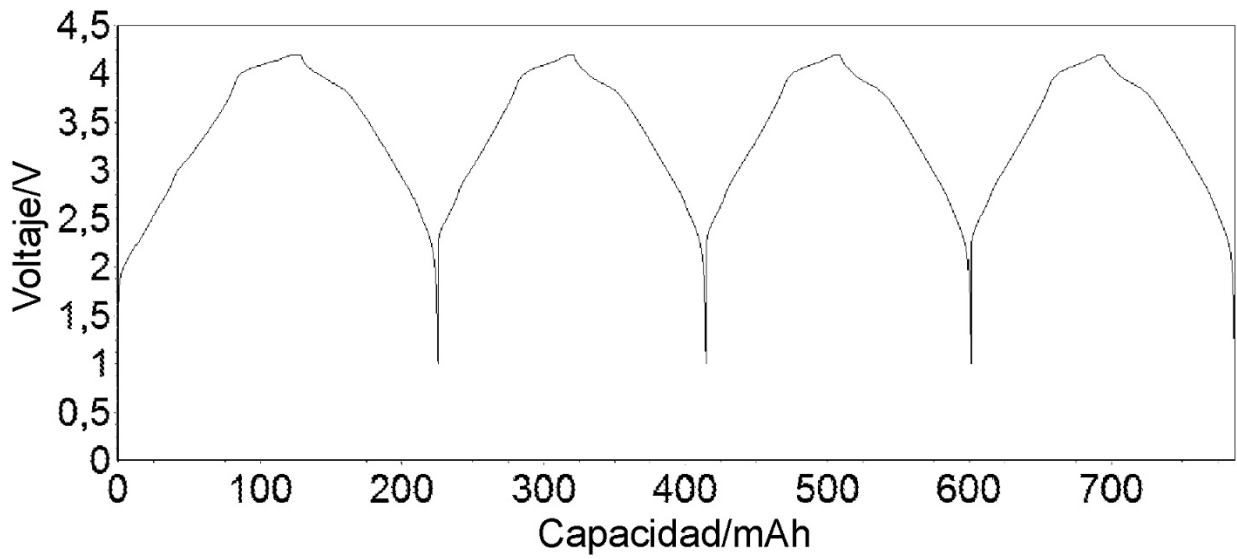


FIGURA 5(C)

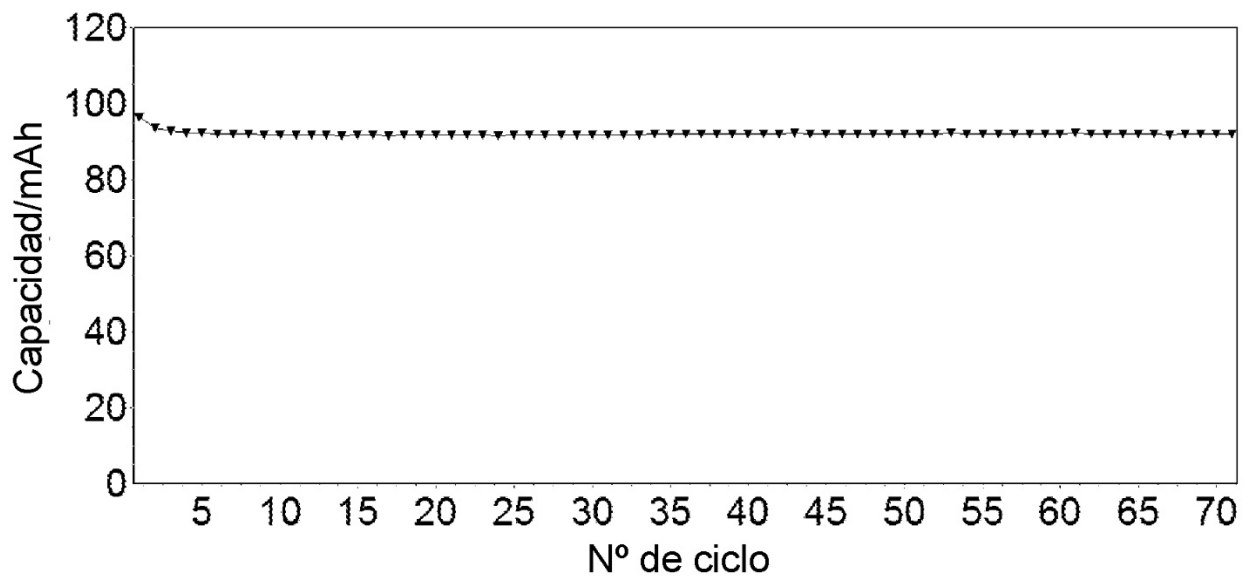


FIGURA 6(A)

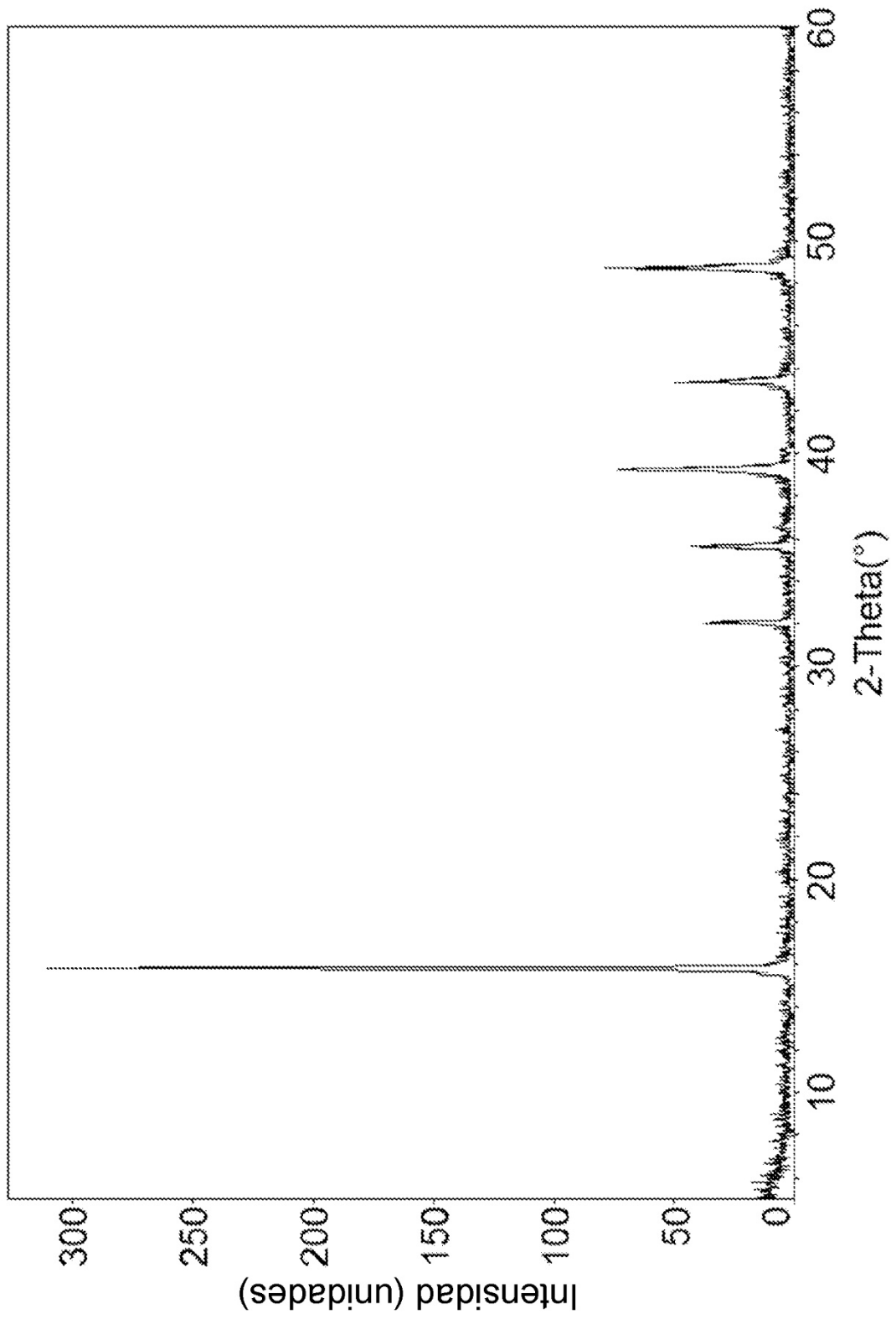


FIGURA 6(B)

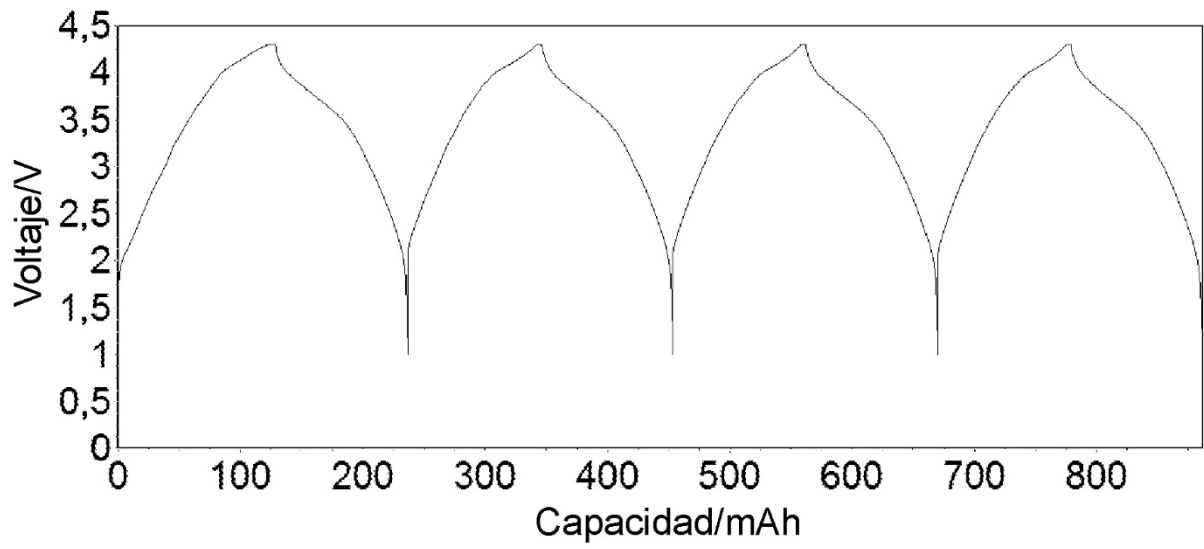
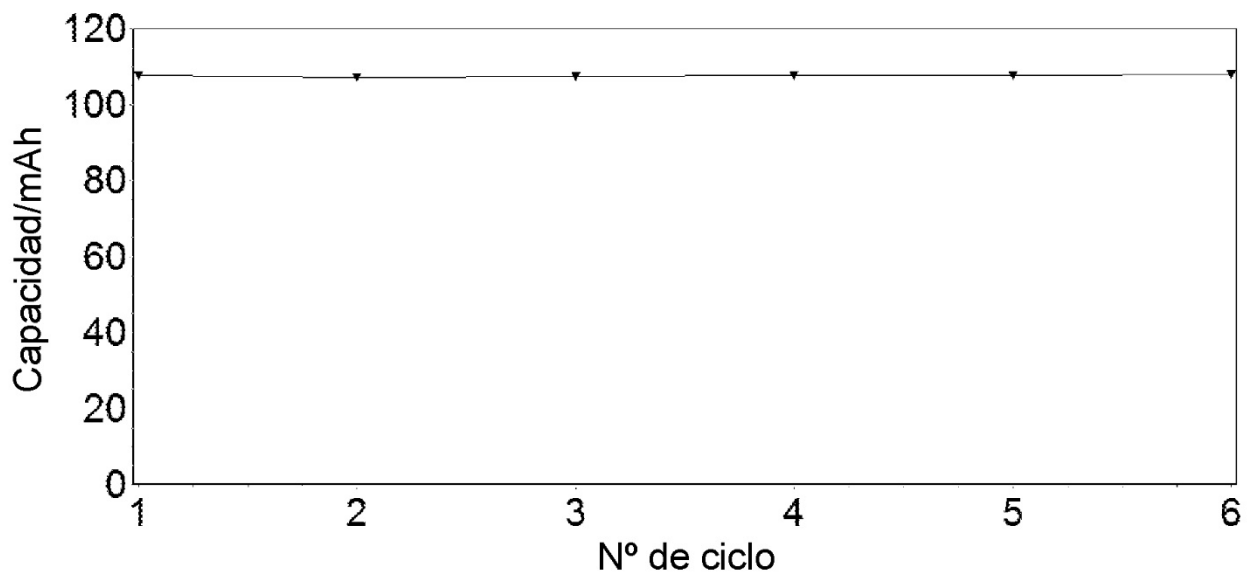


FIGURA 6(C)



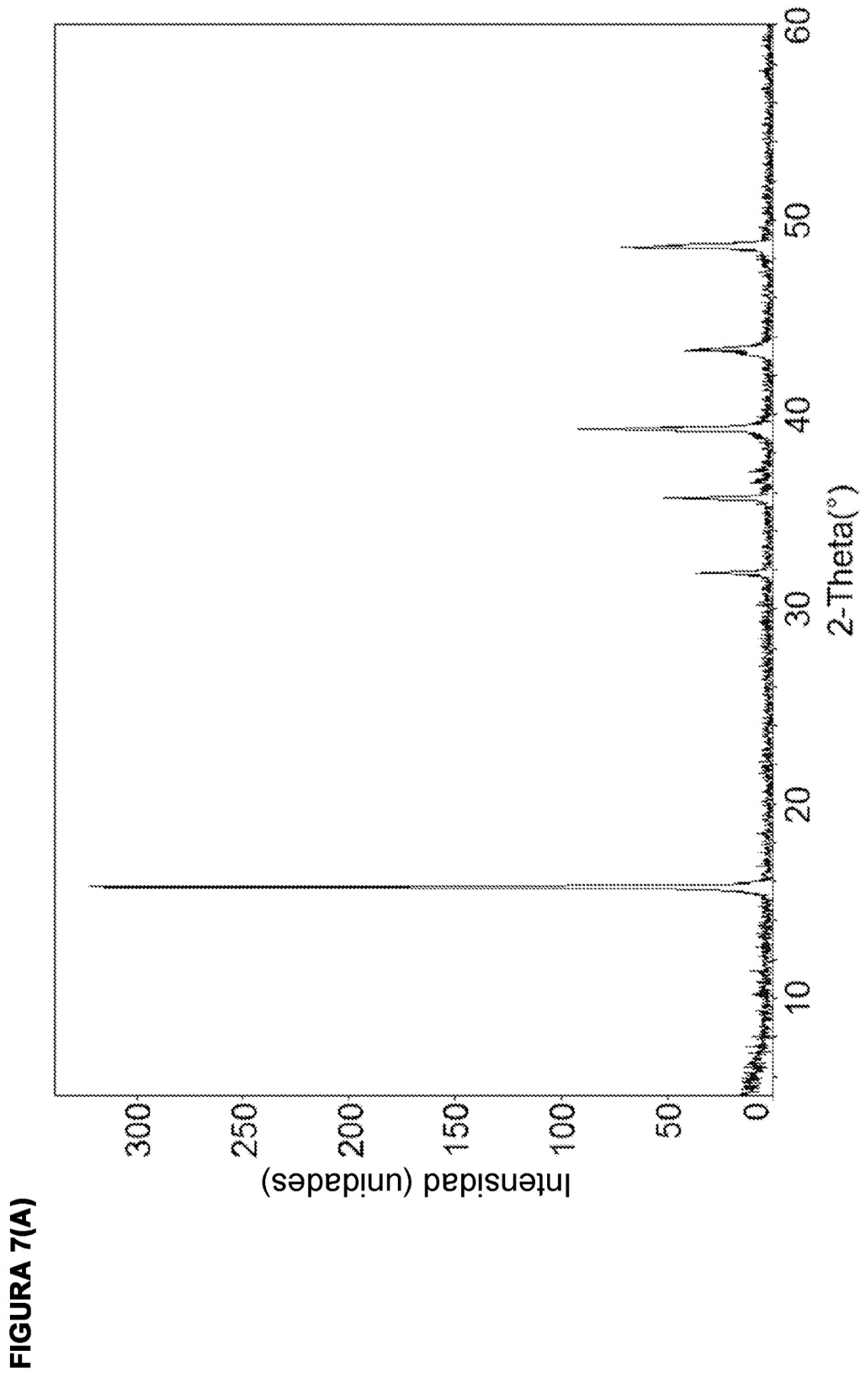


FIGURA 7(B)

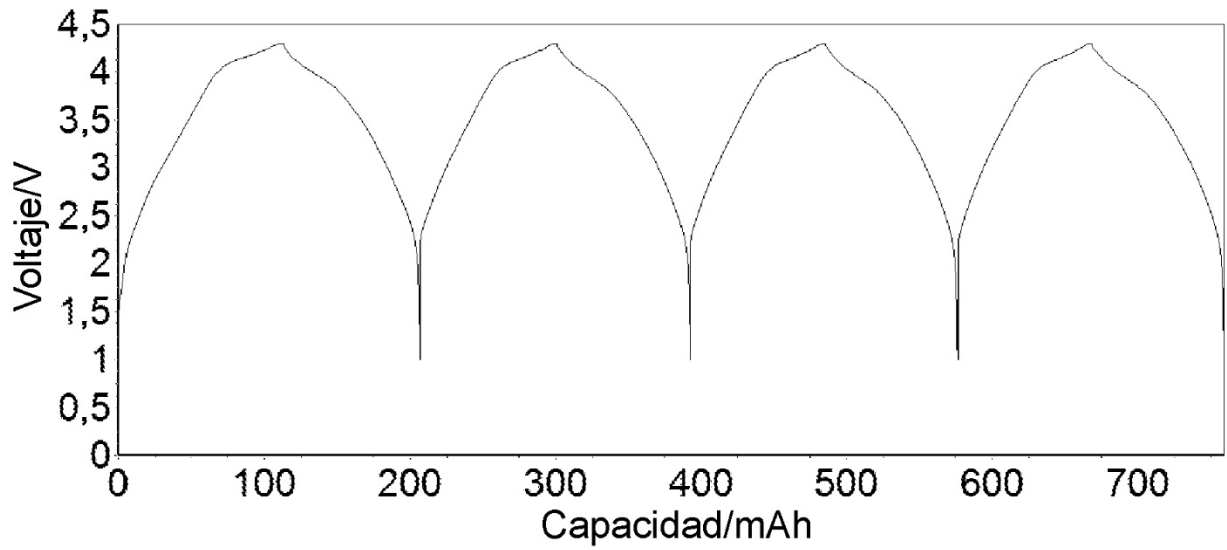
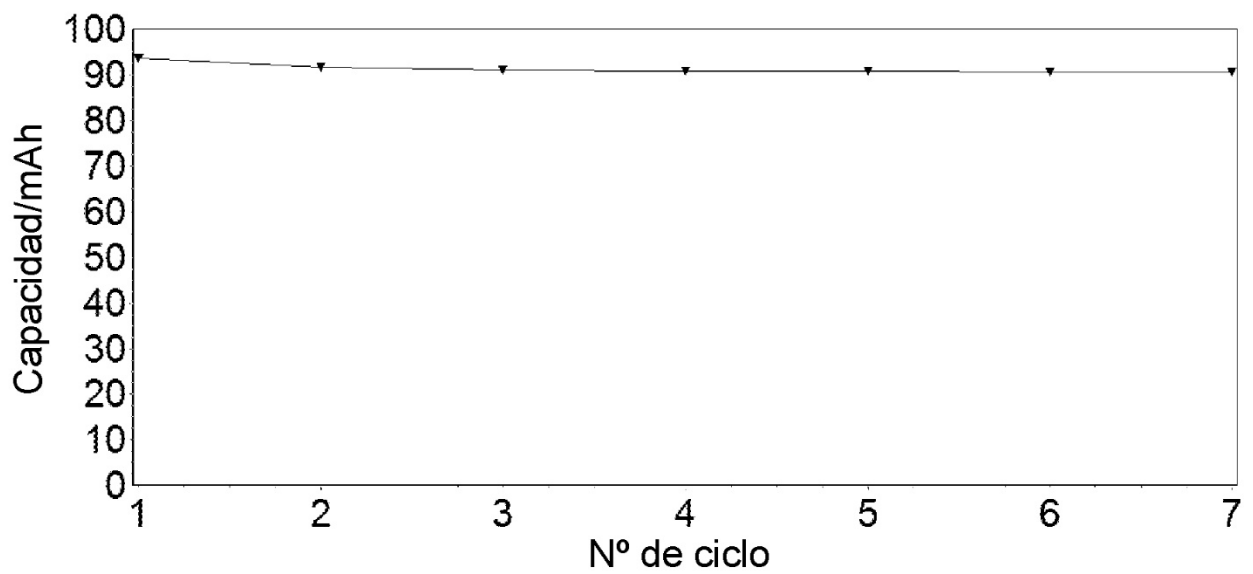


FIGURA 7(C)



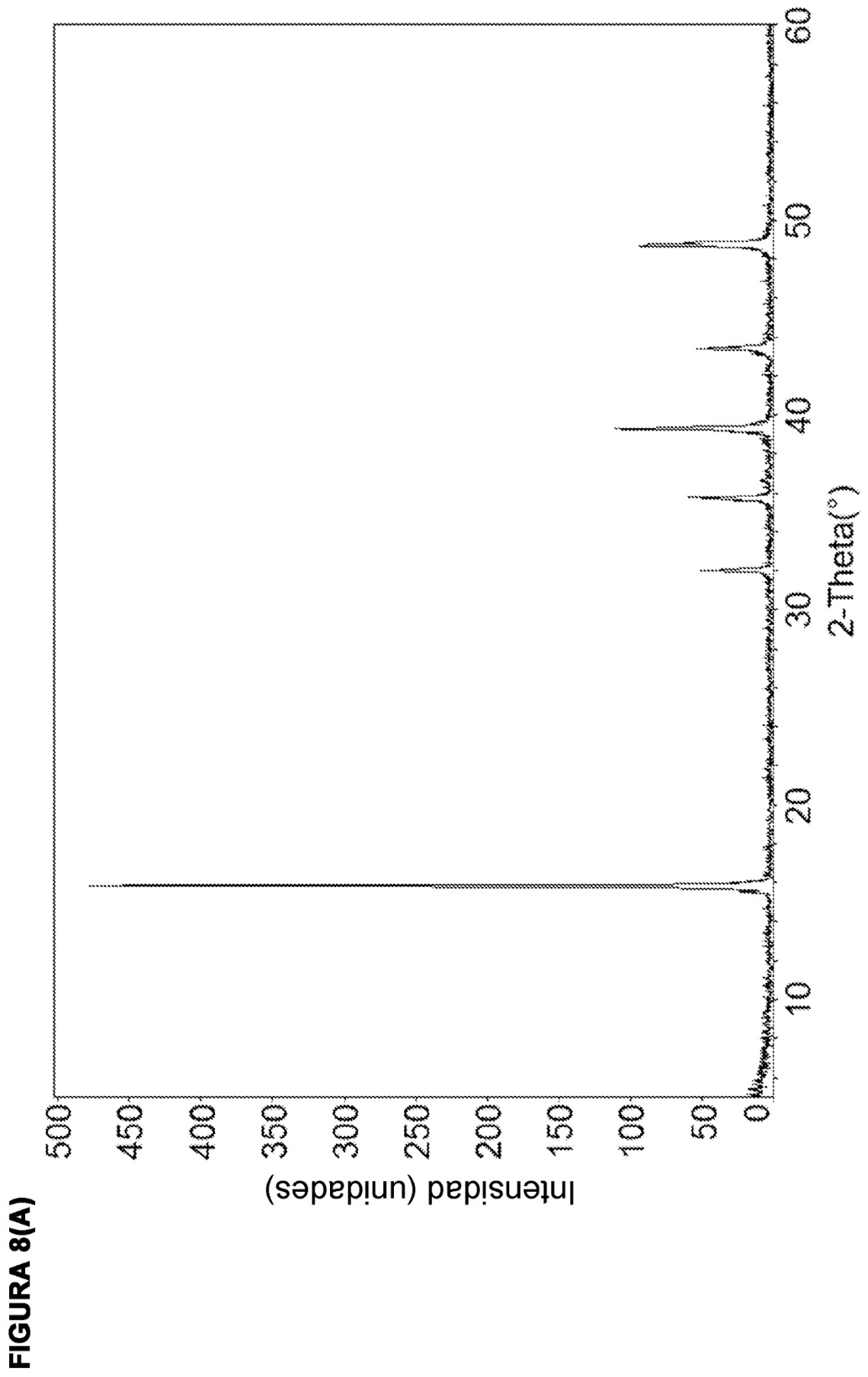


FIGURA 8(B)

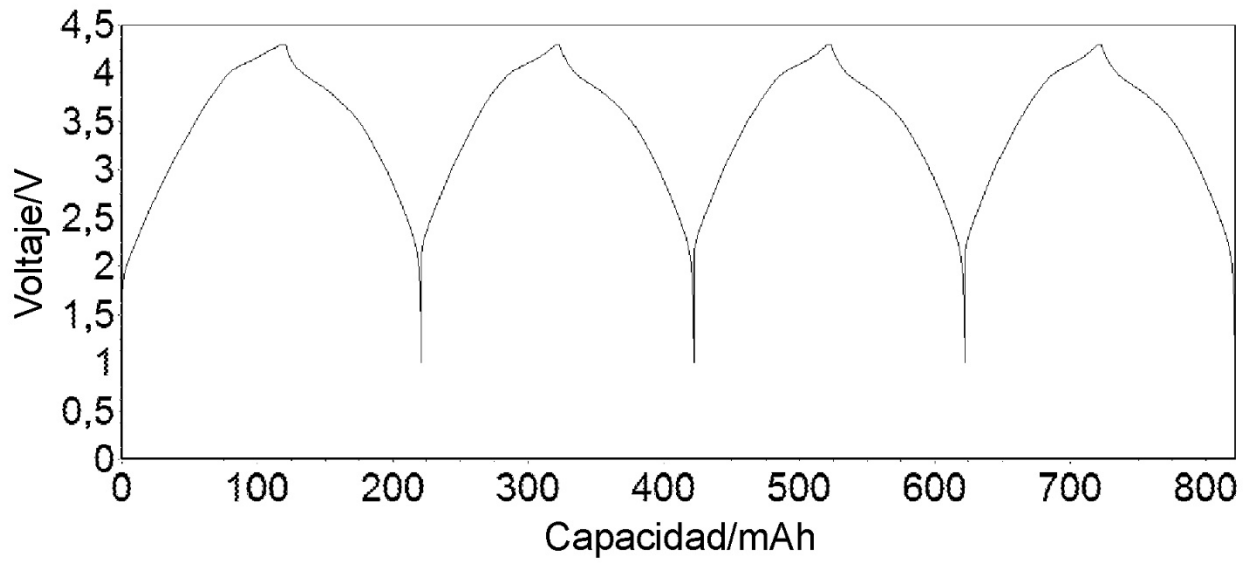
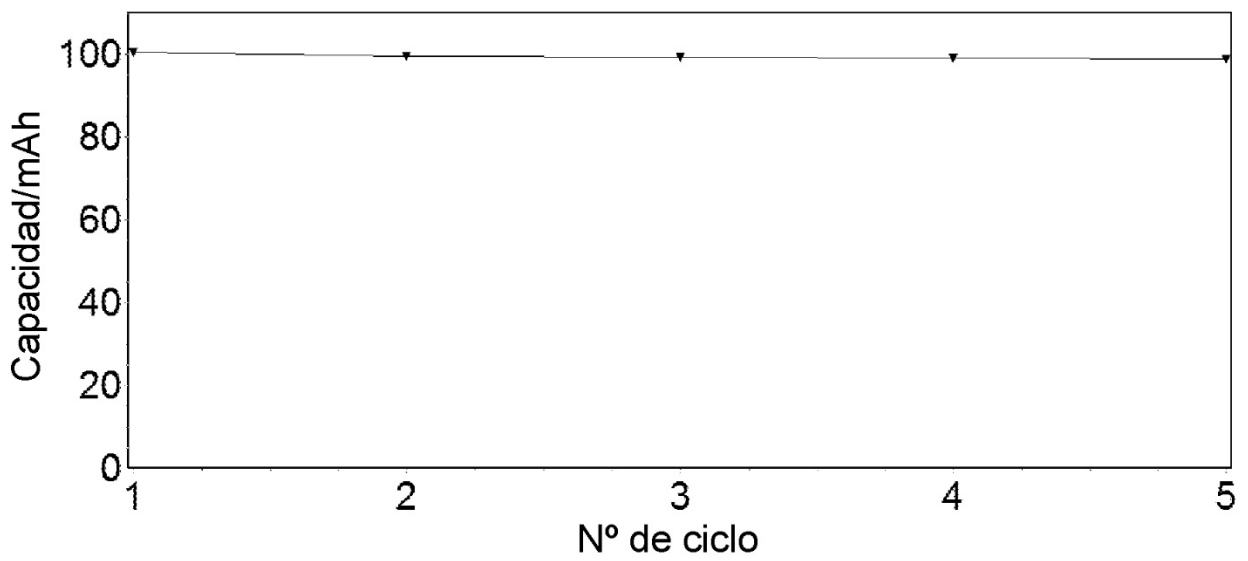


FIGURA 8(C)



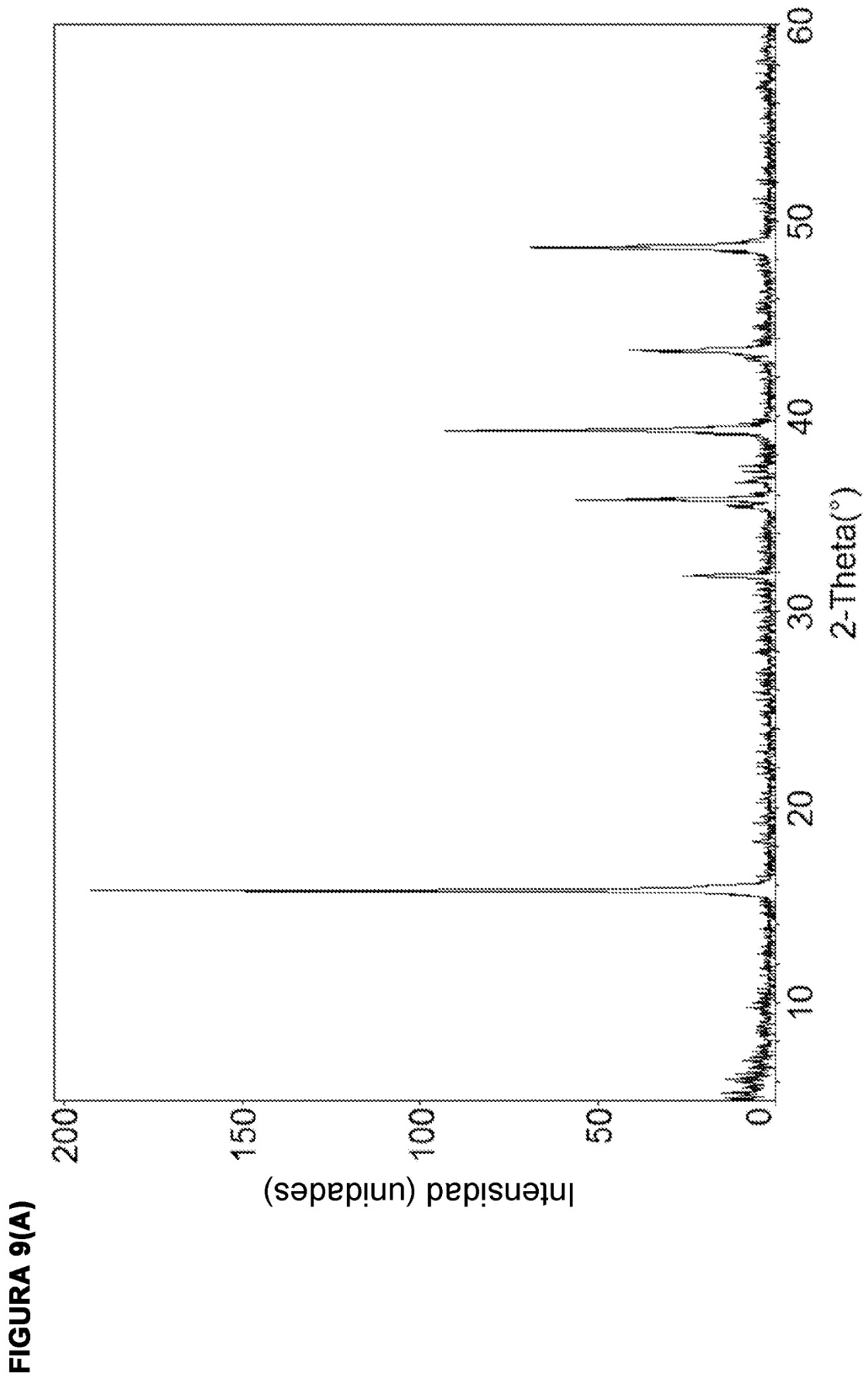


FIGURA 9(B)

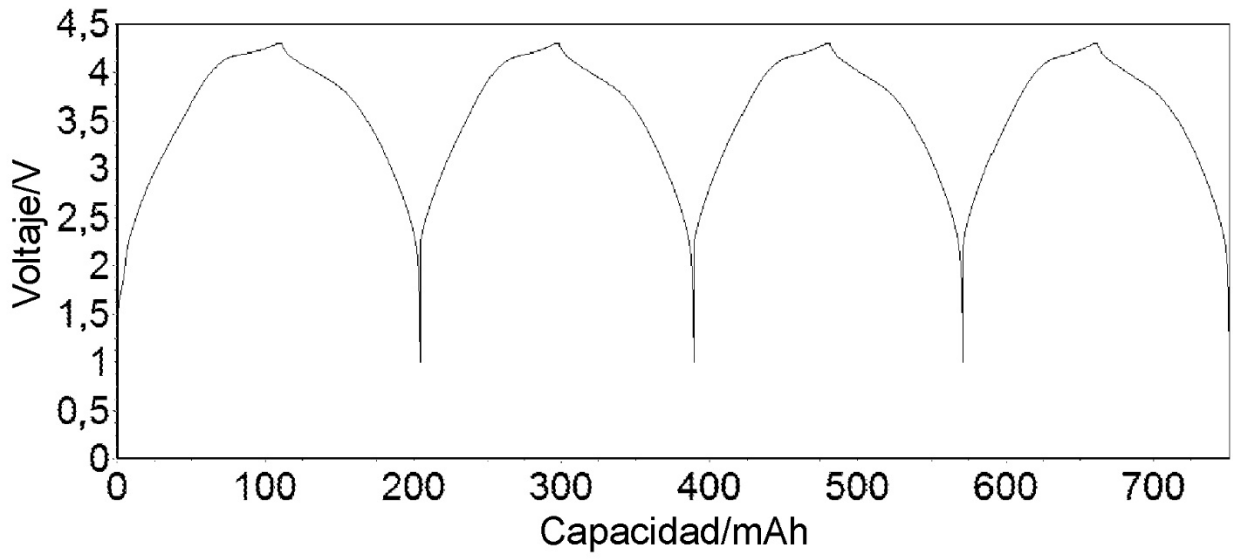
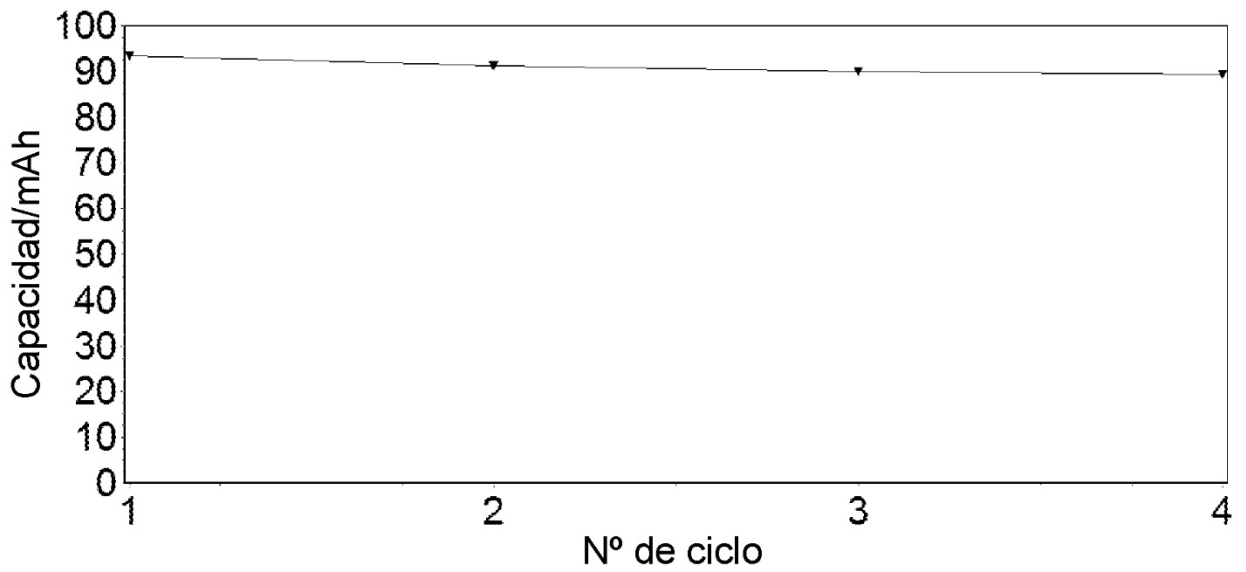


FIGURA 9(C)



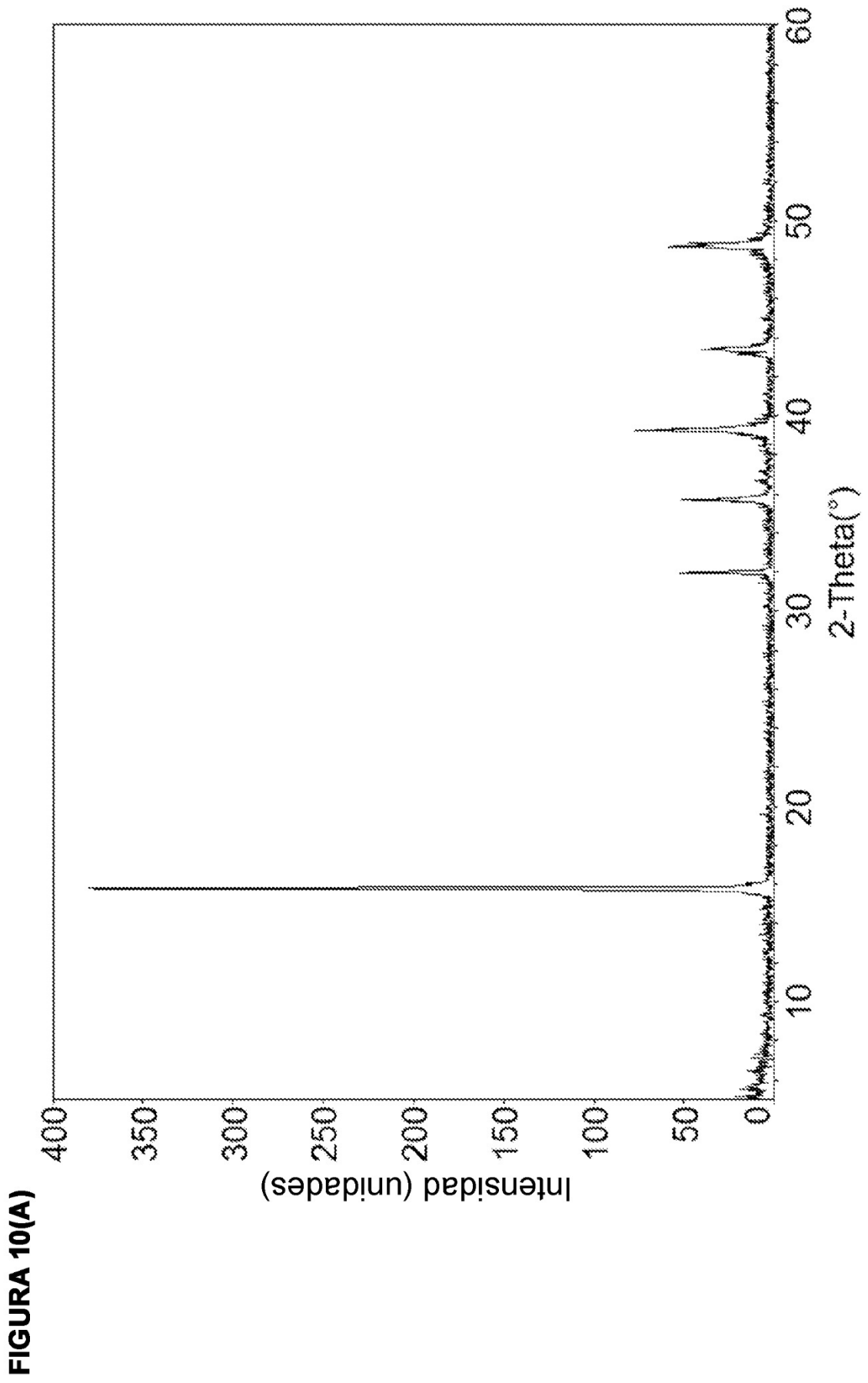


FIGURA 10(B)

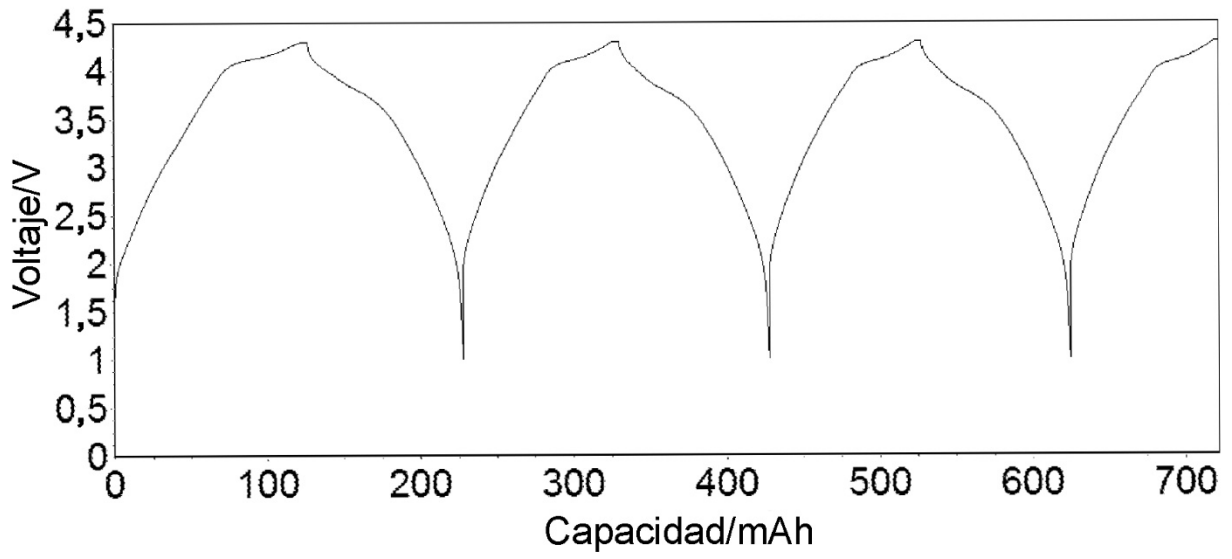


FIGURA 10(C)

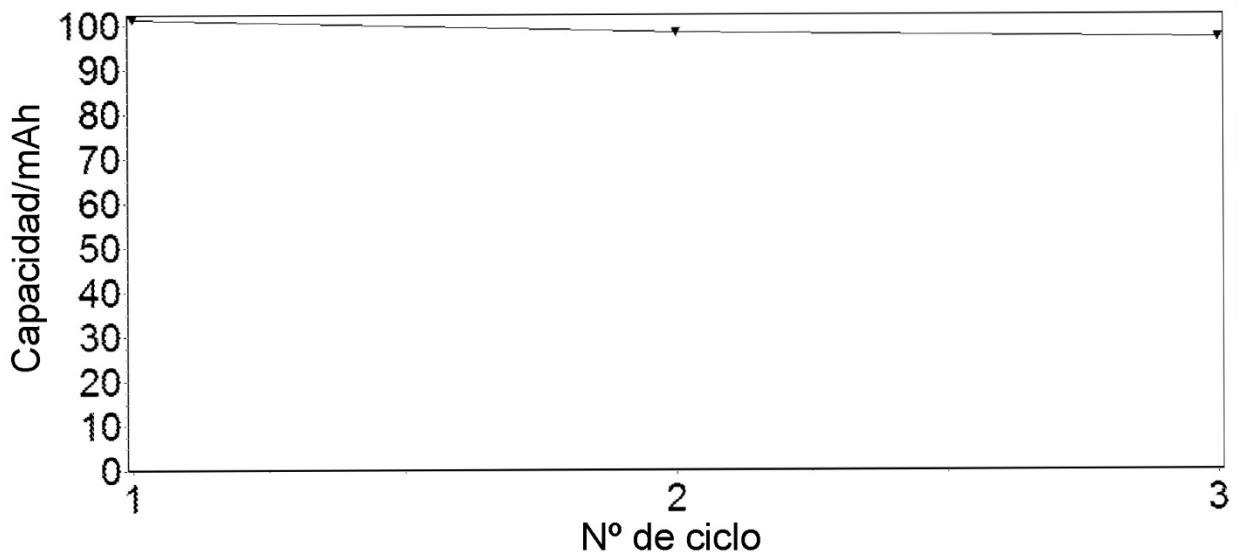


FIGURA 11(A)

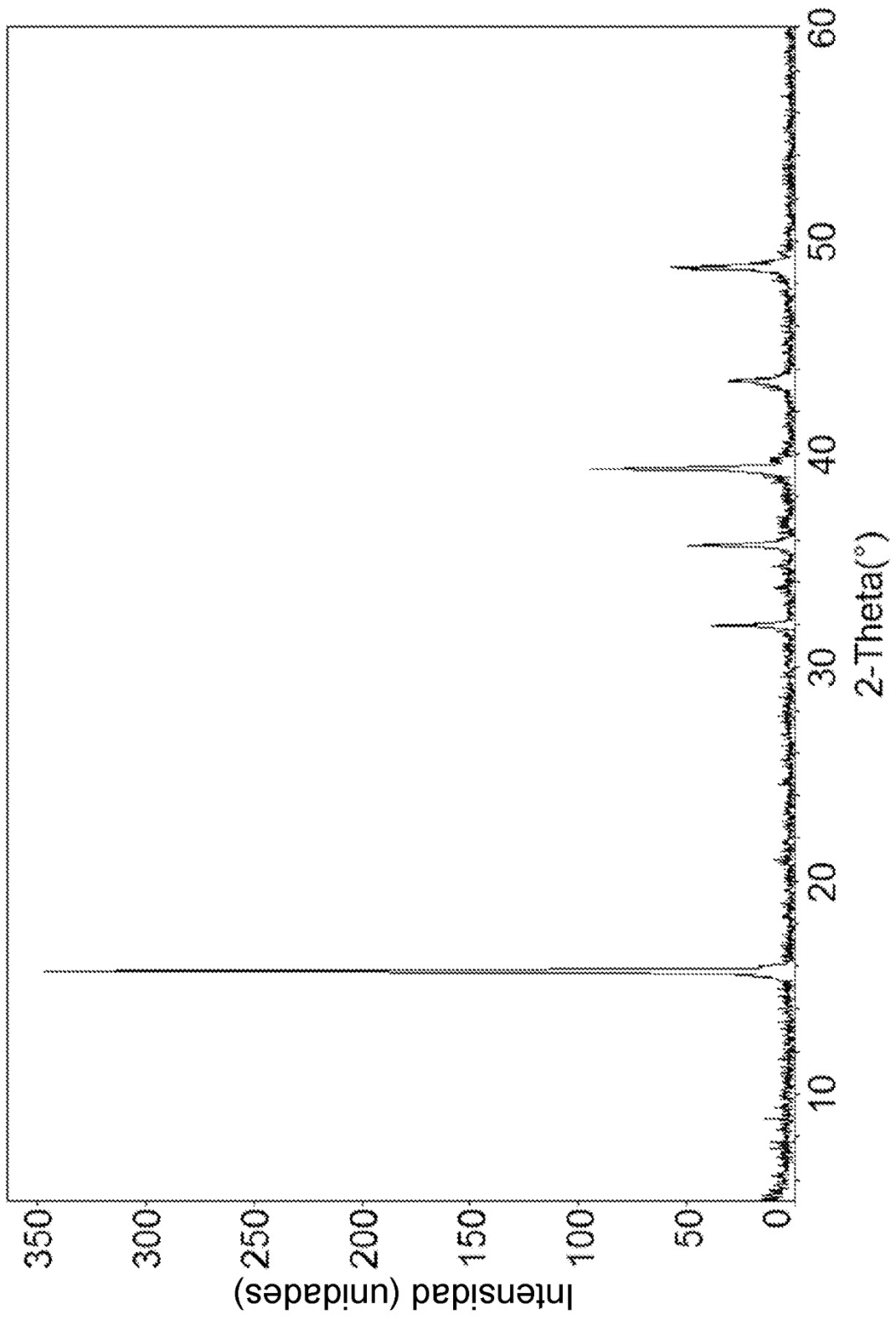


FIGURA 11(B)

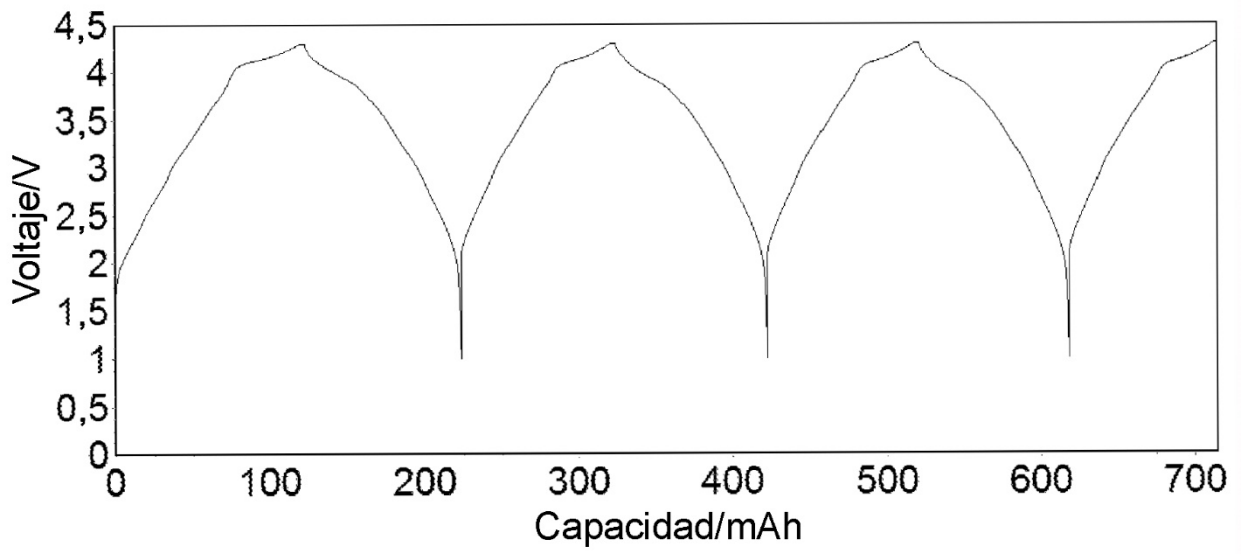


FIGURA 11(C)

