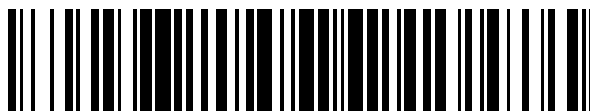


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 773**

51 Int. Cl.:

H01M 4/1397 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2007** **PCT/US2007/005354**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2007** **WO07103179**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2007** **E 07752079 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018** **EP 1992027**

54 Título: **Material catódico para aplicaciones de baterías de ion de Li**

30 Prioridad:

08.03.2006 US 371259

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

06.11.2018

73 Titular/es:

CHANG, CHUN-CHIEH (100.0%)

302 Salem Drive

Ithaca, NY 14850, US

72 Inventor/es:

CHANG, CHUN-CHIEH

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 688 773 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material catódico para aplicaciones de baterías de ion de Li

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una familia de materiales catódicos nuevos y a un método de procesamiento único para la síntesis de materiales para baterías de ion de Li.

Antecedentes de la invención

Se ha debatido sobre el material catódico LiFePO_4 estequiométrico para reemplazar el material catódico de tipo LiCoO_2 para la aplicación de ion de litio debido al coste potencialmente menor (Fe reemplazando a Co) y a las características de funcionamiento más seguras del material (no hay descomposición del material durante la carga). Sin embargo, los problemas de procesamiento actuales hacen que el material de LiFePO_4 estequiométrico sea caro y difícil de producir. Actualmente, los materiales de LiFePO_4 adecuados para aplicaciones de batería de ion de litio requieren la síntesis utilizando tratamiento térmico a temperatura elevada ($>600^\circ\text{C}$) bajo una atmósfera inerte. Además, con el fin de aumentar la conductividad del material, se utiliza habitualmente carbono eléctricamente conductor para potenciar la conductividad y, por tanto, las propiedades electroquímicas del material sintetizado. La utilización de la atmósfera inerte es un factor clave que asegura la buena calidad de los materiales debido a su importancia en relación con el carbono residual en el material. Ninguna técnica anterior enseña cómo sintetizar material de LiFePO_4 expuesto al aire, sin una atmósfera protectora, ni cómo proporcionar una buena conductividad del material y, por tanto, buenas propiedades electroquímicas de un cátodo formado del material.

Se conoce la utilización de material con estructura de tipo olivino para ser el material activo para una cátodo de batería, tal como en la patente estadounidense n.º 5 910 382. Además, las patentes estadounidenses US 6 723 470, US 6 730 281, US 6 815 122, US 6 884 544 y US 6 913 855, en general, enseñan métodos y precursores utilizados para la formación de LiFePO_4 estequiométrico, o la sustitución de cationes por Fe. Las publicaciones anteriores muestran sólo cómo se sintetizan materiales con estructura de tipo olivino estequiométricos que tienen diferentes sustituciones catiónicas. Ninguna técnica anterior enseña cómo sintetizar materiales de fosfato que tienen una estructura cristalina defectuosa, expuestos al aire, que tienen buenas propiedades electroquímicas sistemáticas para utilizarlos como material activo en un cátodo de una batería de ion de Li.

En general, los defectos en la estructura cristalina de un material pueden afectar drásticamente a las propiedades electroquímicas del material sintetizado. Un ejemplo clásico es la síntesis de LiNiO_2 estequiométrico. Una deficiencia de litio daría lugar a Ni situado incorrectamente en los sitios de Li, retardando por tanto drásticamente la difusividad de Li y provocando la pérdida de capacidad a ciertas tasas. La influencia de las propiedades electroquímicas provocada por la situación incorrecta de Ni en sitios de Li ha sido estudiada por Chang et ál. (*Solid State Ionics*, 112 (1998) 329-344). Adicionalmente, la concentración de los defectos puede verse afectada por diferentes precursores de procesamiento y protocolos de procesamiento. Por ejemplo, un precursor procesado en disolución presentará, en general, una cinética de reacción más elevada en comparación con procedimientos en estado sólido convencionales y, por tanto, presentará una concentración de defectos más baja. El motivo puede atribuirse al hecho de que LiNiO_2 experimenta una reacción de descomposición que provoca pérdida de Li durante el tratamiento térmico. Como resultado, precursores apropiados que proporcionan una cinética de formación elevada disminuirán, por tanto, la concentración de defectos del material sintetizado (Chang et ál., *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) A331-A338; 149 (2002) A1114-A1120). En el presente ejemplo, aunque los defectos pueden retardar físicamente la difusividad de Li, la estructura electrónica del material podría también verse afectada por la presencia de defectos y, por tanto, la conductividad eléctrica del material resultante. Se muestra, por tanto, que factores tales como precursores, entorno de procesamiento, protocolos de procesamiento y la cinética de la reacción para los materiales afectarían a la concentración de defectos y las propiedades del material resultante. En la presente invención, se crea una familia de material de fosfato de metal de transición y litio defectuoso que puede sintetizarse a baja temperatura en atmósfera de aire que presenta una tasa y capacidad de ciclación excelentes. La formación de defectos se provoca incorporando diversos óxidos de metal de transición litiados con distinta estequiometría.

Objetivos de la invención

Un objetivo de la presente invención es producir una nueva familia de material catódico basado en fosfato de metal de transición y litio defectuoso sin la necesidad de utilizar un horno que tenga una atmósfera de gas inerte.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir un material catódico basado en fosfato de metal de transición y litio defectuoso sin la necesidad de utilizar un horno que tenga una atmósfera de gas inerte.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método de producción que se aumenta de escala fácilmente para aplicaciones comerciales.

Aún un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método de producción para producir sistemáticamente un material catódico que tiene un comportamiento de ciclación y capacidades de tasa de

carga/descarga excelentes en una batería fabricada a partir del material catódico.

Sumario de la invención

La presente invención se centra en el desarrollo de una familia de fosfato de metal de transición y litio defectuoso que se puede sintetizar fácilmente en atmósfera de aire a baja temperatura presentando por otra parte sistematicidad, capacidad de tasa y ciclabilidad excelentes. El método incluye a) proporcionar óxido de metal de transición y litio cristalino (con estructura en capas o con estructura de tipo espinela), b) proporcionar productos químicos de partida que consisten en materiales intermedios tal y como se sintetizaron de Li:Fe:P:C en razones molares de 1:1:1:2, c) combinar y moler los materiales anteriores para formar una mezcla de los materiales en forma particulada, y d) calentar el material de la etapa c) para formar un material catódico de material cristalino de fosfato de metal de transición y litio defectuoso. El calentamiento se lleva a cabo en un recipiente expuesto al aire y las superficies del material orientadas al aire se cubren con una capa de protección inerte que es porosa al aire y gases desprendidos generados por el calentamiento.

Breve descripción de los dibujos

La invención resultará evidente más fácilmente a partir de la siguiente descripción de una realización preferida de la misma mostrada, sólo a modo de ejemplo, en los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 es una vista en sección transversal de un recipiente de reacción para horno y una protección inerte para utilizar en la síntesis del material de la invención;

la figura 2 es un patrón de difracción de rayos x (DRX) para el material catódico de LiFePO_4 convencional del ejemplo 1, que no entra dentro del alcance de las reivindicaciones;

las figuras 3(a) y 3(b) son gráficos para mostrar el comportamiento de ciclación de una batería de prueba fabricada a partir del material catódico, que no entra dentro del alcance de las reivindicaciones;

la figura 4 es un patrón de DRX para el material catódico de $\text{LiNi}_{(0,92)}\text{Mg}_{(0,08)}\text{O}_2$ del ejemplo 2;

la figura 5 es un patrón de DRX para el material catódico de fosfato de metal de transición y litio cristalino defectuoso del ejemplo 3;

las figuras 6(a) y 6(b) son gráficos para mostrar el comportamiento de ciclación de una batería de prueba fabricada a partir del material catódico del ejemplo 3;

las figuras 7(a) y 7(b) son patrones de DRX para fosfato de metal de transición y litio cristalino defectuoso que tienen un 10% en peso y un 20% en peso, respectivamente, de $\text{LiNi}_{(0,92)}\text{Mg}_{(0,08)}\text{O}_2$ según se muestra en el ejemplo 5;

las figuras 8(a) y 8(b) son gráficos para mostrar el comportamiento de ciclación de una batería de prueba fabricada a partir del material catódico del ejemplo 5 que tiene un 10% en peso de $\text{LiNi}_{(0,92)}\text{Mg}_{(0,08)}\text{O}_2$;

las figuras 8(c) y 8(d) son gráficos para mostrar el comportamiento de ciclación de una batería de prueba fabricada a partir del material catódico del ejemplo 5 que tiene un 20% en peso de $\text{LiNi}_{(0,92)}\text{Mg}_{(0,08)}\text{O}_2$;

las figuras 9(a) y 9(b) son conjuntos de patrones de DRX para comparar la intensidad de pico de diversos materiales catódicos que se encuentran en los ejemplos descritos en el presente documento;

la figura 10 es un patrón de DRX para fosfato de metal de transición y litio cristalino defectuoso creado disolviendo un 3% en peso de $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ según se describe en el ejemplo 8;

las figuras 11(a) y 11(b) son gráficos para mostrar el comportamiento de ciclación de una batería de prueba fabricada a partir del material catódico del ejemplo 8.

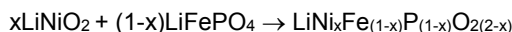
Descripción detallada de la invención

La figura 1 muestra el diseño de un horno y un entorno de tratamiento térmico para la síntesis de los materiales dados a conocer en el presente documento. La figura 1 muestra un recipiente de reacción 1, que está abierto al aire en el horno 2. El horno está abierto a la atmósfera en 3a y 3b para mantener una presión sustancialmente atmosférica en el horno. El flujo de gases hacia dentro o fuera del horno depende de los ciclos de calentamiento y enfriamiento del horno y las reacciones químicas que tienen lugar con los materiales en el horno. El aire tiene libertad para entrar en el horno, y el aire y/o productos de una reacción química de los materiales 4 en el recipiente de reacción 1 tienen libertad para salir del horno. Los materiales 4 en el recipiente 1 reaccionan químicamente durante etapas de calentamiento para formar materiales catódicos de la invención. Los materiales 4 en el recipiente 1, que están orientados al aire que se encuentra en el horno, están cubiertos por una capa de una protección inerte a temperatura elevada, que es porosa al aire y gases desprendidos generados en la etapa de calentamiento. Los serpentines de calentamiento del horno se indican en 6.

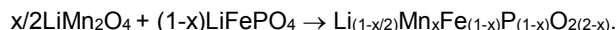
En la presente invención, Fe_2O_3 , Li_2CO_3 y H_3PO_4 se eligen particularmente como los materiales de partida para la síntesis de fosfato de metal de transición y litio. Los motivos para la elección incluyen un coste relativamente bajo del material de partida y una reacción química que libera CO_2 y H_2O , es decir: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2}\text{C} \rightarrow 2\text{LiFePO}_4 + 3/2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Los subproductos gaseosos liberados durante la reacción pueden permear a través de la porosidad de la protección inerte a temperatura elevada y porosa.

El LiFePO_4 estequiométrico se conoce convencionalmente como "material activo" en un cátodo para su utilización en una batería de ion de Li. Sin embargo, se ha hallado que la conductividad eléctrica de LiFePO_4 estequiométrico no es buena y que el rendimiento de la batería puede mejorarse con la presencia de un material que tenga buena conductividad eléctrica junto con el LiFePO_4 . Se sabe que el carbono es un buen material para mejorar la conductividad eléctrica del cátodo. Se sabe que proporcionar una cantidad de C en el material de partida de la reacción anterior, que sea mayor que la cantidad estequiométrica, proporciona una cantidad residual de C con el material catódico de LiFePO_4 estequiométrico producido. Sin embargo, para que la reacción tenga lugar a una tasa que sea razonable para la producción comercial, se requiere una temperatura de aproximadamente 600°C o superior. A tal temperatura, puede tener lugar la descomposición de carbono (por ejemplo, negro de carbono), y la cantidad de C residual no puede controlarse bien. Se conoce la realización de la síntesis en una atmósfera inerte controlada, sin embargo, desde un punto de vista comercial, la producción del material de tal forma añade un coste sustancial a la producción. En la presente invención se ha encontrado un método para producir una familia de materiales catódicos nuevos sin utilizar el equipo y procedimiento de atmósfera controlada descritos anteriormente.

En la presente invención, se proporciona un método para fabricar fosfatos de metal de transición y litio defectuosos que tienen una estructura cristalina defectuosa que no requiere tratamiento térmico a temperatura elevada además de la condición de atmósfera inerte. El modo de crear la estructura defectuosa es disolver otros materiales litados con diferente estequiometría en una estructura de LiFePO_4 . La química se propone de la siguiente manera:



En este caso, hay deficiencia de P y O, y se formarán algunas vacantes según se indica mediante los subíndices mostrados para P y O. O bien,



En este caso, hay deficiencia de Li y P y O, y se formarán algunas vacantes de manera similar a la mencionada en la reacción previa. Las reacciones propuestas tan sólo se utilizan para explicar la aparición de material estructurado defectuoso. Sin embargo, en la presente invención, el objetivo no es sintetizar LiFePO_4 estequiométrico. Como resultado, los óxidos de metal de transición y litio con estructura en capas o con estructura de tipo espinela se hacen reaccionar con un material intermedio tal y como se sintetizó que tiene una razón molar de Li:Fe:P:C = 1:1:1:2.

Con el fin de facilitar la formación de los materiales defectuosos mencionados anteriormente en un entorno expuesto al aire normal, se utiliza tratamiento térmico a baja temperatura para la síntesis. El significado de baja temperatura implica tan sólo suficiente temperatura para la formación del material deseable. En la presente invención, la temperatura se elige para que sea de entre 550 y 650°C , preferiblemente a 600°C .

Una temperatura demasiado alta no sólo aumenta el consumo de energía, sino que también aumenta las dificultades para mantener la sistematicidad del material sintetizado.

Las características de la presente invención incluyen:

A. No utilizar una atmósfera inerte: Esta característica da como resultado:

i. Aumento de escala fácil para la producción.

ii. Coste mucho menor de un horno dado que se hace innecesario un horno estanco a los gases. Además, puede ahorrarse el coste de gas inerte.

iii. Se reduce el coste general del protocolo de síntesis.

iv. Control fácil de la calidad de los materiales resultantes.

B. Buen rendimiento del material sintetizado: se logran un comportamiento de ciclación (duración de ciclo) y capacidad de tasa ($>20\text{C}$ de capacidad de tasa) excelentes según se describirá en detalle en los ejemplos más adelante.

C. Sistematicidad en el rendimiento: esto es extremadamente importante para la síntesis del material dado que la sistematicidad en el rendimiento es extremadamente importante para las aplicaciones de baterías. Debido a la formación del material estructurado cristalino defectuoso, no sólo se potencia la conductividad del material tal y como se sintetizó, sino que también se obtiene la sistematicidad entre lotes de los materiales tal y como se sintetizaron, especialmente cuando se sometieron a tratamiento térmico en un entorno expuesto al aire.

La elección de un tratamiento térmico a baja temperatura puede minimizar la posibilidad de descomposición del material defectuoso deseable. Además, el tratamiento térmico a menor temperatura (menor que la temperatura de descomposición del negro de carbono a $\sim 600^\circ\text{C}$) puede reducir también las variaciones de distribución y de contenido de carbono residual durante el tratamiento térmico. Debe destacarse que aunque las variaciones en el contenido de carbono del producto final en la presente invención no son tan importantes como en materiales de la técnica anterior, debido a la conductividad eléctrica elevada del material defectuoso, se sigue recomendando el tratamiento térmico a baja temperatura para minimizar variaciones innecesarias.

En la presente invención el propósito de añadir materiales con estructura en capas o con estructura de tipo espinela durante la síntesis es crear una estructura cristalina defectuosa del material resultante. La importancia de la creación de una estructura cristalina defectuosa es fomentar la aparición del cambio de estructura de bandas y, por tanto, la conductividad eléctrica del material resultante. Una publicación previa del inventor de la presente en la que se utiliza un método computacional, señaló que las propiedades electroquímicas del material pueden verse afectadas significativamente por los aniones (Chang et ál., *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004) J91-J94). Debido a la potenciación descrita anteriormente de la conductividad eléctrica del material defectuoso, la utilización de carbono en exceso y la existencia de contenido de carbono en el material resultante pasan a ser intrascendentes o innecesarias.

En la presente invención se proporciona una nueva familia de materiales de fosfato de metal y litio de estructura cristalina defectuosa, que pueden obtenerse utilizando un tratamiento térmico en un entorno expuesto al aire. Se presentan propiedades electroquímicas excelentes. La alta capacidad de tasa ha demostrado ser de más de 20C.

Lo siguiente son ejemplos de materiales catódicos, tanto materiales de la técnica anterior como materiales catódicos de la invención.

Ejemplo 1, que no entra dentro del alcance de las reivindicaciones

Síntesis de LiFePO_4 estequiométrico convencional utilizando carbono en exceso bajo atmósfera inerte

Se mezclaron Fe_2O_3 y Li_2CO_3 y Super P (negro de carbono), razón molar de (1:1:2), junto con la adición de una cantidad de agua adecuada para producir una suspensión. Después de mezclar meticulosamente, se añadió la cantidad estequiométrica adecuada de ácido fosfórico a la disolución y se utilizó mezclado prolongado. Finalmente, se secó la suspensión expuesta al aire a 150°C durante 10 horas seguido por tratamiento térmico adicional a 400°C durante 5 horas hasta que se obtuvieron trozos de materiales. El material tal y como se preparó se sometió después a molienda y a molienda en molino de bolas durante aproximadamente 12 horas.

Se llevó a cabo el tratamiento térmico para la síntesis en una caja metálica sellada con el flujo de gas nitrógeno. Los materiales se sometieron a tratamiento térmico a 650°C durante 10 horas bajo el flujo de gas nitrógeno.

Los datos de DRX se muestran en la figura 2. Se observa que el material puro de fase puede obtenerse utilizando el protocolo de tratamiento térmico convencional descrito. Los datos de baterías (obtenidos utilizando una batería de prueba con diseño de tres electrodos y litio como electrodo de referencia) se muestran en las figuras 3. A partir de la figura 3(a) puede observarse que la capacidad es alta durante el primer ciclo de carga y descarga (tasa de $\sim \text{C}/5$, $0,23 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Los ciclos que siguen al primer ciclo se pusieron a prueba usando condiciones de prueba de $\sim 2\text{C}$ ($2,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en carga y descarga de corriente constante, con carga de voltaje constante a corriente $< 200 \text{ uA}$ durante la etapa de carga). A partir de la figura 3(b) puede observarse que la duración del ciclo no fue buena. Se perdió capacidad desde ($\sim 80 \text{ mAh/g}$ hasta $\sim 65 \text{ mAh/g}$ después de 15 ciclos). La pérdida de capacidad es una indicación de conductividad eléctrica insuficiente del material que no puede sostener ciclación de corriente elevada y por tanto pierde en cuanto a los resultados de capacidad durante la ciclación. Este resultado concuerda con la técnica anterior divulgada en la patente estadounidense n.º 6 723 470.

Ejemplo 2. Síntesis de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$

Se mezclaron cantidades estequiométricas de LiOH , H_2O , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en un mezclador. Después de mezclar durante 3 horas, los materiales precursores tal y como se mezclaron se sometieron a tratamiento térmico expuestos al aire a 600°C durante 10 horas. Después de trituración suave y tamizado, a continuación los materiales se sometieron de nuevo a tratamiento térmico en oxígeno a 700°C durante 24 horas.

Un patrón de DRX de los materiales tal y como se sintetizaron se muestran en la figura 4. A partir de la figura 4 puede observarse que el material tal y como se sintetizó es material puro de fase en naturaleza. Esto sugiere que todos los cationes de Mg se disuelven en la estructura de LiNiO_2 . Según la publicación previa del inventor a la que se hace referencia anteriormente, los cationes de Mg están sustituyendo en los sitios de metal de transición.

Ejemplo 3. Síntesis de fosfato de metal de transición y litio defectuoso obtenido incorporando un 3% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ y sometiendo a tratamiento térmico en un entorno expuesto al aire

Se mezclaron Fe_2O_3 , Li_2CO_3 y Super P (negro de carbono), razón molar de (1:1:2), junto con la adición de una cantidad de agua adecuada para producir una suspensión. Después de mezclar meticulosamente, se añadió a la

mezcla una cantidad estequiométrica de ácido fosfórico y se utilizó mezclado prolongado. Finalmente, la suspensión se secó expuesta al aire a 150°C durante 10 horas seguido por tratamiento térmico adicional a 400°C durante 5 horas hasta que se obtuvieron trozos de material. El material intermedio tal y como se sintetizó se sometió después a molturación y a molienda en molino de bolas con un 3% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ preparado según se describe en el ejemplo 2, durante aproximadamente 12 horas.

La síntesis del material se llevó a cabo mediante tratamiento térmico a 600°C durante 10 horas en el horno mostrado en la figura 1, bajo atmósfera de aire.

Se muestran los datos de DRX en la figura 5. La naturaleza pura de fase del material sintetizado se verifica comparando los presentes datos de DRX con los datos de DRX mostrados en la figura 2. Está claro que una disolución completa del $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ con estructura en capas en el LiFePO_4 es posible. Una disolución completa explica la formación de vacantes de fósforo y oxígeno durante el procesamiento. Los datos electroquímicos se muestran en las figuras 6(a) y 6(b). A partir de la figura 6(a) puede observarse que el comportamiento de ciclación se mejora mucho comparado con los datos mostrados para el ejemplo 1 en las figuras 3(a) y 3(b). No se observó pérdida de capacidad (véase la figura 6(b)), porque se observa solapamiento de curvas de ciclación. Este resultado sugiere que la buena conductividad eléctrica del material se mantiene a lo largo de toda la ciclación y, por tanto, el material no tiene características de pérdida. Aparte de la mejora en comportamiento de ciclación, se observa que el voltaje de descarga promedio ha aumentado desde 3,28 V hasta 3,33 V a una tasa de descarga 2C. Este incremento sugiere que el material cristalino defectuoso tiene características de estructura y propiedades diferentes en comparación con el LiFePO_4 estequiométrico convencional. Se presentan pruebas que lo respaldan adicionales en los ejemplos 6 y 7.

Ejemplo 4. Fabricación de una batería de 1,5 Ah utilizando el material de la invención sintetizado en el ejemplo 3

Preparación de cátodo: se mezclaron meticulosamente un 5% en peso (500 g) de Super P y un 5% en peso (500 g) de PVDF con un 90% en peso (9 kg) del material de la invención utilizando NMP como disolvente. Después de agitar y mezclar durante aproximadamente 12 horas, se obtuvo una suspensión homogénea. La suspensión tenía una viscosidad de ~20.000 cp antes del recubrimiento. Se aplicó la suspensión como recubrimiento sobre una lámina de aluminio utilizando un recubridor de coma. La película recubierta se secó a 140°C durante aproximadamente 10 minutos en un horno de convección. De forma similar, la otra cara de la lámina de aluminio se recubrió con el mismo material. Después de secar, la lámina recubierta se sometió a laminación. Las películas y la lámina comprimidas resultantes tenían un grosor de $160 \pm 5 \mu\text{m}$.

Preparación de ánodo: se mezclaron meticulosamente un 8% en peso de PVDF y un 92% en peso de material de grafito natural utilizando NMP como disolvente. Después de agitar y mezclar durante aproximadamente 12 horas se obtuvo una suspensión homogénea. La suspensión tenía una viscosidad de ~15.000 cp antes del recubrimiento. Se aplicó la suspensión como recubrimiento sobre una lámina de cobre utilizando un recubridor de coma. La película recubierta se secó a 140°C durante aproximadamente 10 minutos en un horno de convección. De forma similar, la otra cara de la lámina de cobre se recubrió con el mismo material. Después de secar, la lámina recubierta se sometió a recubrimiento con una disolución polimérica según se da a conocer en la patente estadounidense previa del solicitante n.º U.S. 6 727 017. El ánodo tal y como se recubrió se sometió a laminación hasta un grosor de $210 \pm 5 \mu\text{m}$.

Conjunto de batería: se fabricó una batería utilizando 28 pares de cátodos (4 cm x 5 cm) y ánodos (4 cm x 5 cm). Los electrodos se situaron en una secuencia alternante, como en forma de ABABAB. Después de empapar con un electrolito (1:1 de EC/DMC) durante aproximadamente 12 horas, la batería se sometió a ciclación.

La tabla 1 muestra el comportamiento de ciclación de la batería resultante. La batería muestra una capacidad de ~1200 mAh a una corriente de carga/descarga de 1,5A. El voltaje promedio de la batería durante la carga/descarga se muestra también en la tabla 1.

Tabla 1. Comportamiento de ciclación de la batería del ejemplo 5

Comportamiento de ciclación durante formación sin envejecimiento (sólo 4 ciclos)						
Número de ciclo	Capacidad de carga (Ah)	Capacidad de descarga (Ah)	Energía de carga (Wh)	Energía de descarga (Wh)	Voltaje de carga promedio (V)	Voltaje de descarga promedio (V)
1	1,2719	1,1872	4,5453	3,6899	3,57E+00	3,11E+00
2	1,1730	1,1676	4,1588	3,6294	3,55E+00	3,11E+00
3	1,1535	1,1549	4,0825	3,5912	3,54E+00	3,11E+00
4	1,1391	1,1505	4,0269	3,5791	3,54E+00	3,11E+00

La batería se sometió a una prueba de capacidad de tasa elevada a >20C como sigue:

Sistema y configuración de prueba: se conectaron 7 bombillas (12 V, 50 W para cada bombilla) en serie con un voltímetro y un amperímetro para monitorizar el voltaje y la corriente. Cuatro de las baterías del ejemplo 4 estaban

también conectadas en serie y se obtuvo un voltaje total de 13,2 V (antes de cerrar el circuito). Al cerrar el circuito, se observó una lectura de amperímetro inicial de >30 Amp y una lectura de voltaje de 10,5 V (un total de 315 W). Después de 10 segundos, la lectura del amperímetro disminuyó hasta 28 A y la lectura de voltaje disminuyó hasta 10,2 V (un total de 286 W). Después de eso, las lecturas permanecieron estables durante los siguientes 20 segundos.

A partir de los resultados de prueba de descarga de tasa elevada descritos anteriormente, puede concluirse que las baterías presentaban una capacidad de tasa elevada con una capacidad de descarga de >20C (una tasa de 1C es 1,5 A, una tasa de 20C es 30 A). Este resultado es significativo al revelar que bajo atmósfera de aire se puede obtener un buen material catódico, que presenta capacidades de tasa elevada. Los usos potenciales de tales baterías son herramientas eléctricas, vehículos y baterías de potencia de uso familiar a gran escala.

Ejemplo 5. Ejemplo adicional que muestra la síntesis de fosfato de metal de transición y litio defectuoso obtenido incorporando un 10% en peso y un 20% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ y sometiendo a tratamiento térmico en un entorno expuesto al aire

Se utilizaron los mismos protocolos de procesamiento que se encuentran en el ejemplo 3 para la síntesis de fosfato de metal de transición y litio defectuoso con aditivos de un 10% en peso y un 20% en peso, en lugar de un 3% en peso del ejemplo 3.

Se muestran datos de DRX en las figuras 7(a) y 7(b). Los patrones de fase de impurezas más fuertes se observan para las muestras con adición de un 10% en peso y un 20% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ en comparación con los datos de DRX mostrados para LiFePO_4 puro y material con un 3% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ incorporado (las figuras 2 y 5, respectivamente). Esto sugiere que la existencia de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ durante la síntesis puede dar como resultado algunas fases de impurezas incluyendo $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ sin reaccionar y material parcialmente disuelto.

Se muestran los datos electroquímicos en las figuras 8(a)-8(d). A partir de las figuras 8 puede observarse que el comportamiento de ciclación es tan bueno como el del material con el 3% de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ incorporado, aunque la capacidad disminuyó en un intervalo desde 75mAh/g hasta 50~60mAh/g. Se puede concluir que con la adición de más material de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$, aunque se garantiza una buena conductividad eléctrica del material, debido a la presencia de la estructura cristalina defectuosa, con la adición de demasiada cantidad de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ o un tiempo de tratamiento térmico insuficiente conducirían a la existencia de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ sin reaccionar que no presenta ninguna capacidad. Como resultado, con el propósito de un buen control del rendimiento del material de tipo fosfato de hierro y litio defectuoso sintetizado en un entorno expuesto al aire, se debe añadir la cantidad adecuada de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ para conseguir las mejores conductividad eléctrica y capacidad del material. La cantidad de adición de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ durante la síntesis es, por tanto, muy importante para obtener el mejor rendimiento electroquímico en una batería.

EJEMPLO 6. Estudio comparativo de fosfato de metal de transición y litio defectuoso (obtenido en reacciones con diferentes cantidades de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$), y LiFePO_4 simplemente mezclado de forma mecánica con $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ en diferentes porcentajes en peso

La figura 9(a) muestra un conjunto de patrones de DRX del LiFePO_4 sintetizado de forma convencional (preparado según se muestra en el ejemplo 1), fosfato de metal de transición y litio defectuoso que presenta un 3% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ (preparado según se muestra en el ejemplo 3), fosfato de metal de transición y litio defectuoso que presenta un 10% en peso y un 20% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ (preparado según se muestra en el ejemplo 5).

La figura 9b muestra un conjunto de patrones de DRX de un 0% en peso, un 3% en peso, un 10% en peso y un 20% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ añadido y mezclado simplemente de forma mecánica con LiFePO_4 estequiométrico convencional. A partir de la figura 9(b) puede observarse que con una ligera adición de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ (un 3% en peso), pueden observarse distintos picos de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ (~18,6° para (003) y 44,4° para (104)). Este resultado sugiere que la naturaleza pura de fase de la muestra con un 3% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ que ha reaccionado (ejemplo 3) es el resultado de la disolución total de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ en la estructura de LiFePO_4 , lo cual, por tanto, confirma la presencia de vacantes de fósforo y oxígeno según se ha comentado. Además, con la misma cantidad de adición de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ en ambos casos, (material de la figura 9(a) y material de la figura 9(b)), la muestra con $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ añadido (sin reaccionar) siempre presenta una mayor intensidad de pico (003) y (104) (~18,6° y 44,4°). Esto sugiere que el fosfato de metal de transición y litio defectuoso es una consecuencia de reacciones entre los materiales precursores tal y como se sintetizaron (según se describe en los ejemplos 3 y 5). Las características son distintas de las del material simplemente mezclado de forma mecánica con $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ hasta diferentes porcentajes en peso.

Ejemplo 7. Análisis químicos para LiFePO_4 convencional (material preparado en el ejemplo 1) y fosfato de metal de transición y litio defectuoso sintetizado incorporando un 3% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ (material preparado en el ejemplo 3)

Los resultados del análisis químico tanto para LiFePO_4 convencional (material preparado en el ejemplo 1) como fosfato de metal de transición y litio defectuoso con un 3% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ incorporado (material preparado en el ejemplo 3) se muestran en la tabla 2. Los coeficientes estequiométricos calculados para las dos

muestras se obtienen convirtiendo el % en peso en % molar para cada elemento fijando la estequiometría de Fe y (Fe+Ni+Mg) a la unidad. En el caso de LiFePO_4 convencional, la razón estequiométrica de Fe:P = 1:0,9805. De forma similar, el material con un 3% en peso incorporado presenta una razón estequiométrica de Li:(Fe+Ni+Mg):P = 1:0,9534. Una deficiencia de fósforo respalda la formación sugerida de vacantes durante la reacción. Se ha de tener en cuenta que el contenido de oxígeno no se puede analizar químicamente. Sin embargo, si se supone que se está analizado un 100% en peso de la muestra, los coeficientes estequiométricos para el material con un 3% en peso incorporado siguen siendo menores que para el material convencional. Esto todavía concuerda con la formación sugerida de vacantes de oxígeno durante la síntesis.

Tabla 2. Análisis químicos para materiales sintetizados en el ejemplo 1 y el ejemplo 3*

Elementos	Material del ejemplo 1	Fracción molar	Elementos	Material del ejemplo 3	Fracción molar
Li (% en peso)	4,3	0,61951	Li (% en peso)	4,14	0,59646
Fe (% en peso)	32	0,57299	Fe (% en peso)	31,0	0,55509
P (% en peso)	17,4	0,56183	P (% en peso)	17,3	0,55861
C (% en peso)	5,7	0,47460	C (% en peso)	4,45	0,37052
			Ni (% en peso)	1,67	0,028455
			Mg (% en peso)	0,57	0,00234
Razón molar de Fe:P	1:0,9805		Razón molar de (Fe+Mg+Ni):P	1:0,9534	

*El Li, Fe, P, Ni y Mg se analizaron utilizando ICP-OES

El C se analizó utilizando la norma ASTM D5373

†El contenido de oxígeno no se puede determinar directamente debido a las concentraciones relativamente elevadas de metales.

Ejemplo 8. Síntesis de fosfato de metal de transición y litio defectuoso con $\text{Li}_{1,07}\text{Mn}_{1,93}\text{O}_4$ (3% en peso) con estructura de tipo espinela incorporado en un entorno expuesto al aire

Se mezclaron Fe_2O_3 , Li_2CO_3 y Super P (negro de carbono), razón molar de (1:1:2), junto con la adición de una cantidad adecuada de agua. Después de mezclar meticulosamente, se añadió a la disolución una cantidad estequiométrica de ácido fosfórico y se utilizó mezclado prolongado. Finalmente, se secó la suspensión expuesta al aire a 150°C durante 10 horas seguido por tratamiento térmico adicional a 400°C durante 5 horas hasta que se obtuvieron trozos de los materiales.

Se sintetizó $\text{Li}_{1,07}\text{Mn}_{1,93}\text{O}_4$ utilizando Li_2CO_3 y Mn_3O_4 con una razón estequiométrica de Li:Mn de 1,1:2 en el precursor. Los materiales de partida Li_2CO_3 y Mn_3O_4 se mezclaron primero utilizando un molino de bolas durante 8 horas, seguido por tratamiento térmico del material hasta 800°C durante 24 horas expuesto al aire. El material obtenido se sometió a continuación a molturación y tamizado.

Los materiales preparados anteriormente se sometieron entonces a molturación y molienda en un molino de bolas durante aproximadamente 12 horas siendo la cantidad de $\text{Li}_{1,07}\text{Mn}_{1,93}\text{O}_4$ de un 3% en peso. Se llevó a cabo un tratamiento térmico adicional a 600°C durante 10 horas en el horno mostrado en la figura 1 bajo atmósfera de aire con los materiales.

Los datos de DRX se muestran en la figura 10. Se observaron ligeramente más fases de impurezas en comparación con los datos de DRX mostrados para LiFePO_4 puro y material con un 3% en peso de $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ incorporado. Los datos electroquímicos se muestran en las figuras 11(a) y 11(b). A partir de la figura 11(a) puede observarse que el comportamiento de ciclación se ha mejorado mucho en comparación con los datos mostrados en el ejemplo 1. No se observó pérdida de capacidad (véase la figura 11(b)), porque se observa solapamiento en las curvas de ciclación. Este resultado sugiere que la buena conductividad eléctrica del material se mantiene a lo largo de toda la ciclación y, por tanto, el material no presenta características de pérdida.

Aunque se han expuesto materiales, tratamientos térmicos, etc. específicos, a efectos de describir realizaciones de la invención, se puede recurrir a diversas modificaciones, en virtud de las enseñanzas anteriores; se debe hacer referencia a las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Familia de materiales catódicos para una batería de ion de litio, que comprende un óxido de metal de transición y litio cristalino defectuoso en forma de $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ o $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$, en la que $0,01 \leq x \leq 0,3$, en la que M es uno o más elementos seleccionados del grupo de metales de transición que consiste en níquel, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y aluminio, en la que M incluye adicionalmente uno o más elementos seleccionados del grupo que tiene cationes divalentes que consiste en magnesio, calcio, estroncio, bario y cinc, y en la que el óxido de metal de transición y litio cristalino defectuoso tiene vacantes.
2. Familia de materiales catódicos para una batería de ion de litio según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente material de estructura de tipo espinela o estructura en capas que ha reaccionado de forma incompleta.
3. Método para formar un material catódico para una batería de ion de litio, que comprende las etapas de
 - a) proporcionar un óxido de metal de transición y litio cristalino,
 - b) proporcionar productos químicos de partida de Li:Fe:P:C en una razón molar de 1:1:1:2,
 - c) combinar y moler los materiales de a) y b) para formar una mezcla de los materiales de a) y b) en forma particulada,
 - d) calentar el material de la etapa c) para formar un material catódico que tiene una estructura cristalina defectuosa de $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ o $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ cristalinos, en el que $0,01 \leq x \leq 0,3$, en el que M es uno o más elementos seleccionados del grupo de metales de transición que consiste en níquel, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y aluminio, en el que M incluye adicionalmente uno o más elementos seleccionados del grupo que tiene cationes divalentes que consiste en magnesio, calcio, estroncio, bario y cinc, en el que el óxido de metal de transición y litio cristalino defectuoso tiene vacantes, y en el que dicho calentamiento se lleva a cabo en un recipiente (1) expuesto al aire; y las superficies del material orientadas al aire están cubiertas por una capa de protección inerte (5) que es porosa que permite la permeación de aire y gases desprendidos generados por dicho calentamiento.
4. Método según la reivindicación 3, en el que los productos químicos de partida de la etapa b) incluyen Fe_2O_3 , Li_2CO_3 , H_3PO_4 y C, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ y H_3PO_4 se proporcionan en cantidades estequiométricas, y C se proporciona en una cantidad que supera la cantidad estequiométrica.
5. Método según la reivindicación 3, en el que en la etapa d) los materiales se calientan hasta una temperatura de entre 550°C y 650°C durante un periodo de entre 8 y 12 horas.
6. Método según la reivindicación 3, en el que la etapa b) incluye adicionalmente, formar y mezclar una suspensión de los productos químicos de partida, secar la suspensión, calentar la suspensión secada para obtener un producto adecuado para molienda en la etapa c).
7. Método según la reivindicación 6, en el que la suspensión se seca expuesta al aire a aproximadamente 150°C durante aproximadamente 10 horas, y la suspensión secada se calienta a aproximadamente 400°C durante aproximadamente 5 horas.
8. Método según la reivindicación 3, en el que dicho óxido de metal de transición y litio cristalino tiene una fórmula química general de $\text{LiNi}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}_2$ o $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$, preferiblemente $\text{LiNi}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_2$ o $\text{Li}_{1,07}\text{Mn}_{1,93}\text{O}_4$.
9. Método según la reivindicación 3, en el que dicha protección (5) es una protección de fibra cerámica que tiene un grosor de capa de aproximadamente 1-3 pulgadas.
10. Método según la reivindicación 3, en el que en la etapa d) los materiales se calientan hasta una temperatura de aproximadamente 600°C durante un periodo de aproximadamente 10 horas.
11. Método según la reivindicación 3, en el que la mezcla de la etapa c) contiene un 1-5% en peso del óxido de metal de transición y litio cristalino.

12. Método según la reivindicación 8, en el que
dicho óxido de metal de transición y litio cristalino es $\text{LiNi}_{(0,92)}\text{Mg}_{(0,08)}\text{O}_2$ o $\text{Li}_{(1,07)}\text{Mn}_{(1,93)}\text{O}_4$.
13. Método según la reivindicación 3, que comprende adicionalmente las etapas de
- 5 f) preparar una suspensión que tiene un contenido de un 85-95% en peso del material de etapa e), un 2-7% en peso carbono, un 2-7% en peso de un material aglutinante soluble, y un disolvente para dicho material aglutinante soluble,
- g) recubrir al menos una cara de una lámina con dicha suspensión, y
- h) secar dicho recubrimiento de suspensión.
14. Método para formar una batería de ion de Li, que comprende
- 10 a) formar una pluralidad de cátodos mediante el método según la reivindicación 13,
- b) formar una pluralidad de ánodos,
- c) disponer una pluralidad de cátodos y ánodos en secuencia alternante,
- d) proporcionar un electrolito entre dichos cátodos y ánodos alternos.

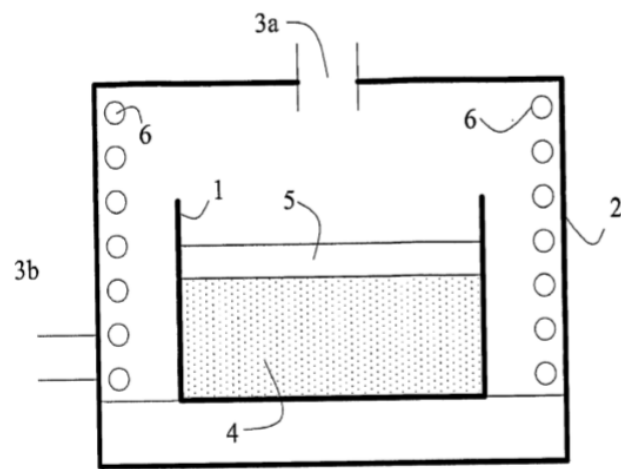


Fig. 1

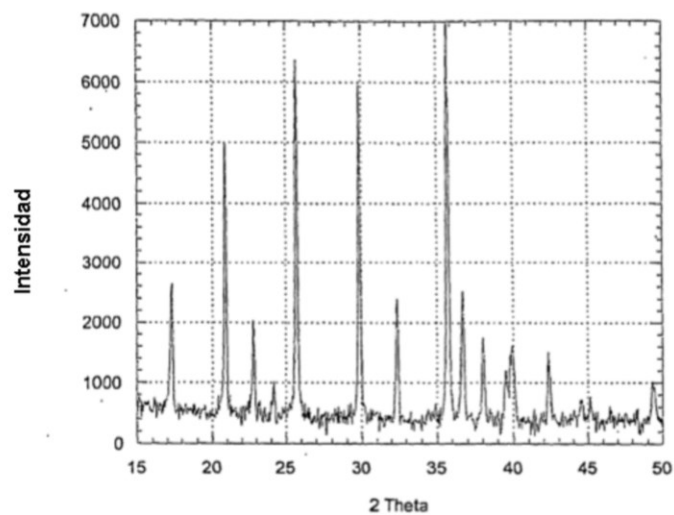


Fig. 2

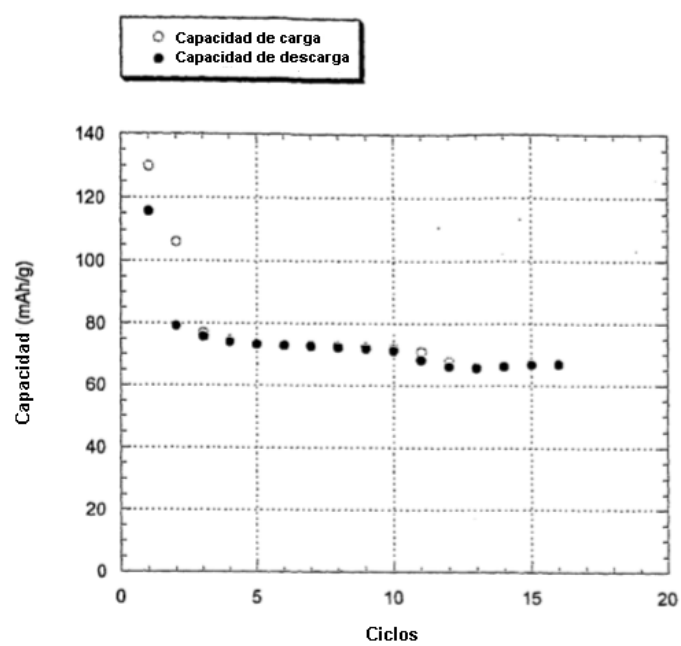


Fig. 3(a)

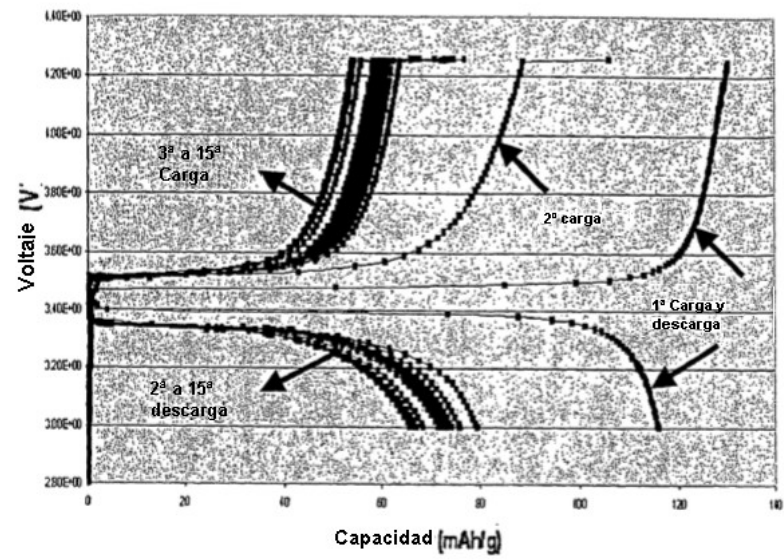


Fig. 3(b)

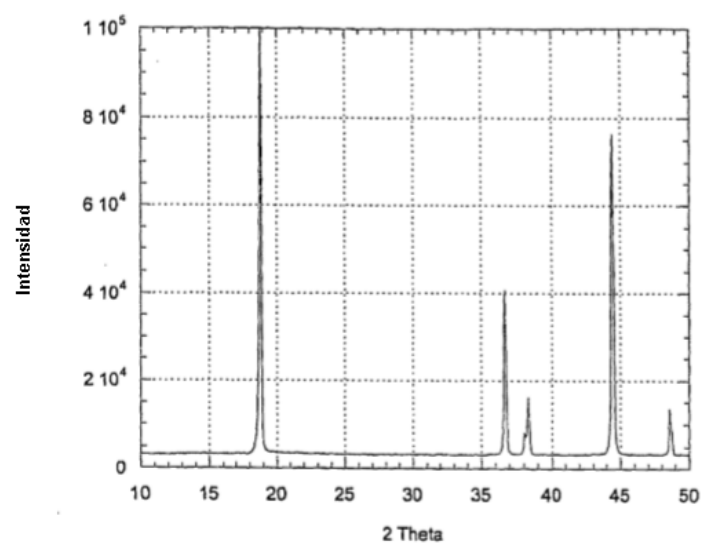


Fig. 4

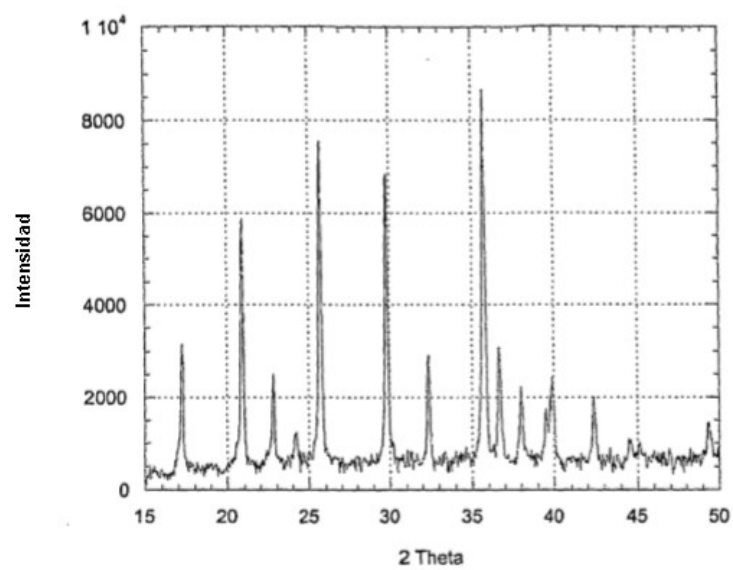


Fig. 5

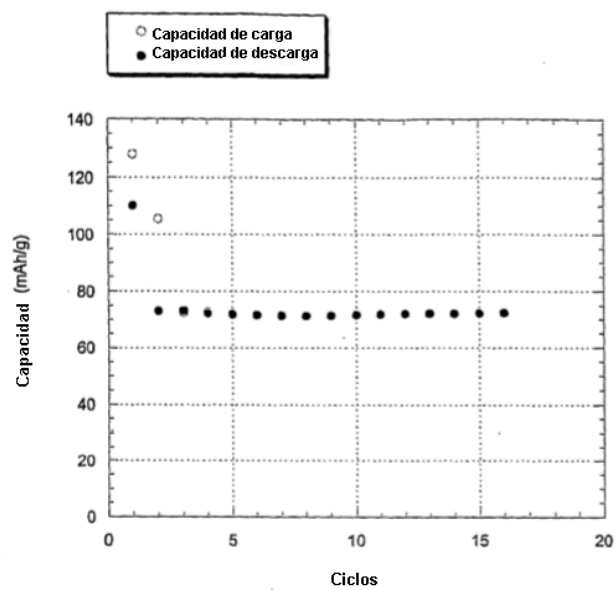


Fig. 6(a)

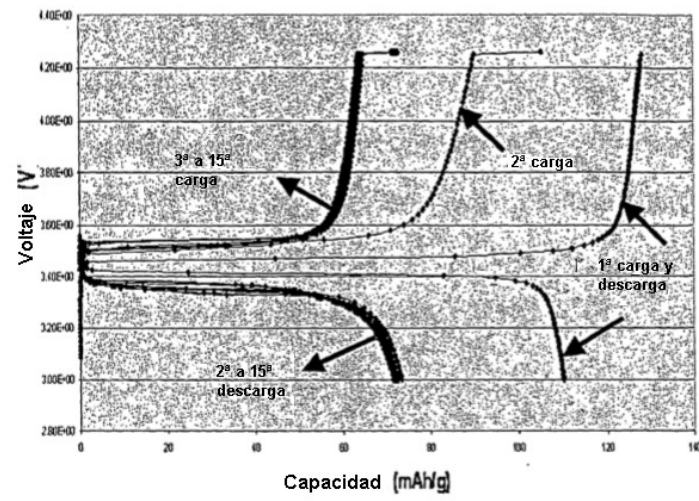


Fig. 6(b)

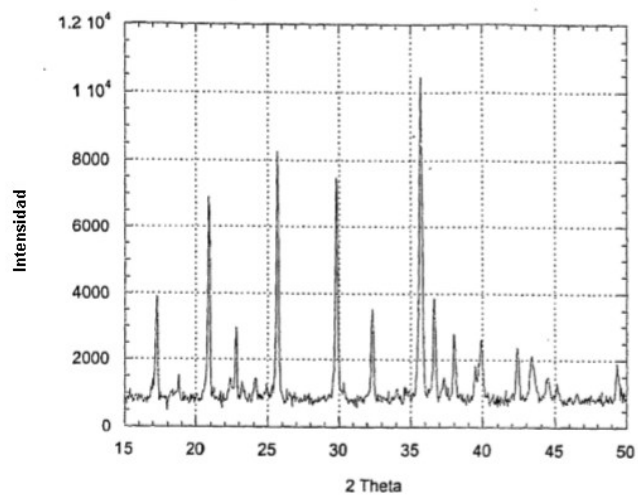


Fig. 7(a)

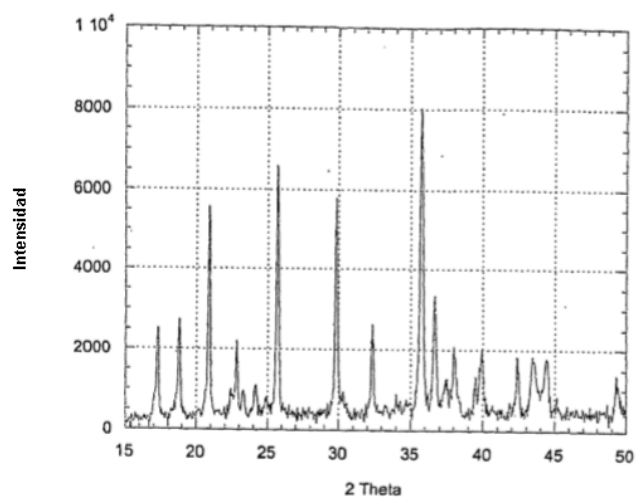
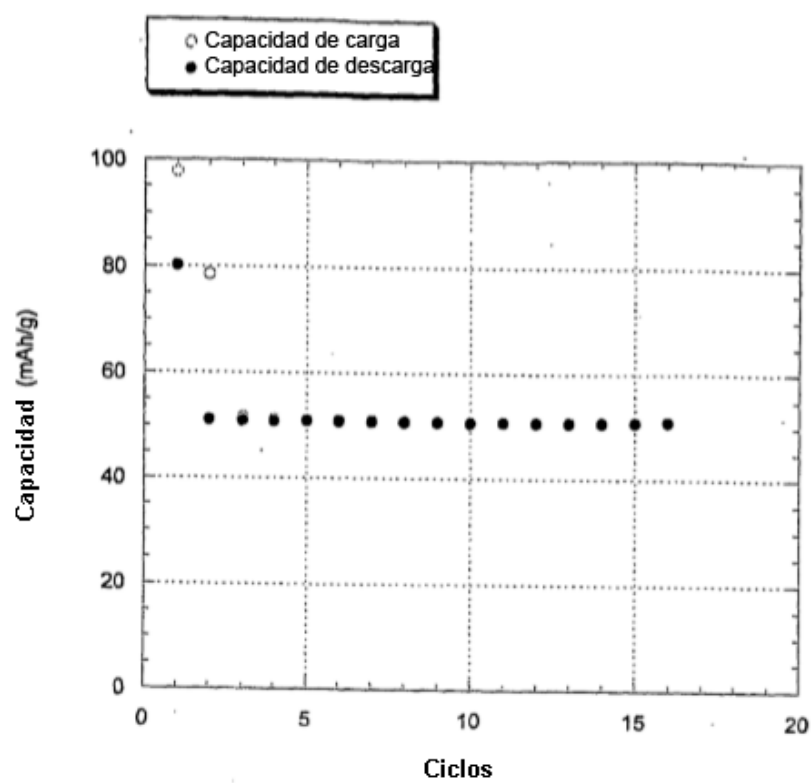


Fig. 7(b)

**Fig. 8(a)**

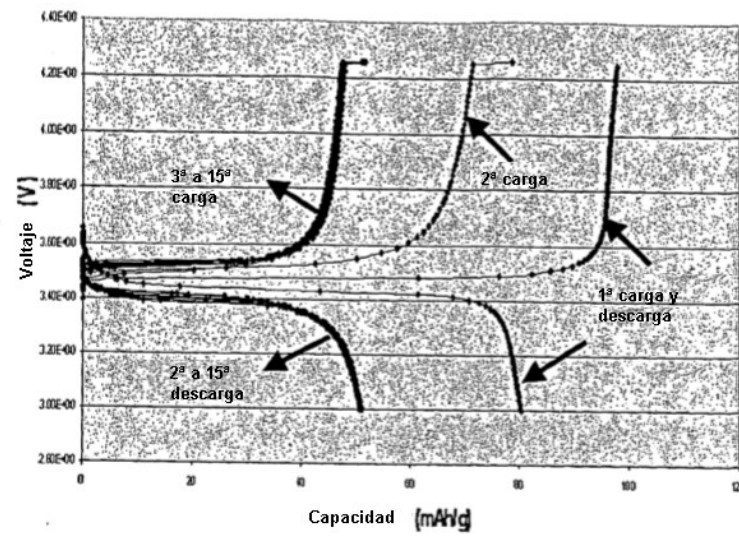
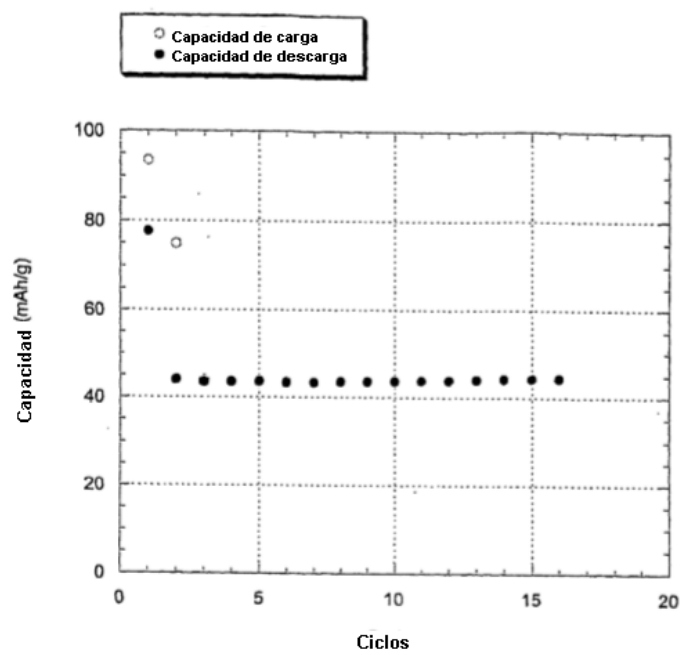


Fig. 8(b)

**Fig. 8(c)**

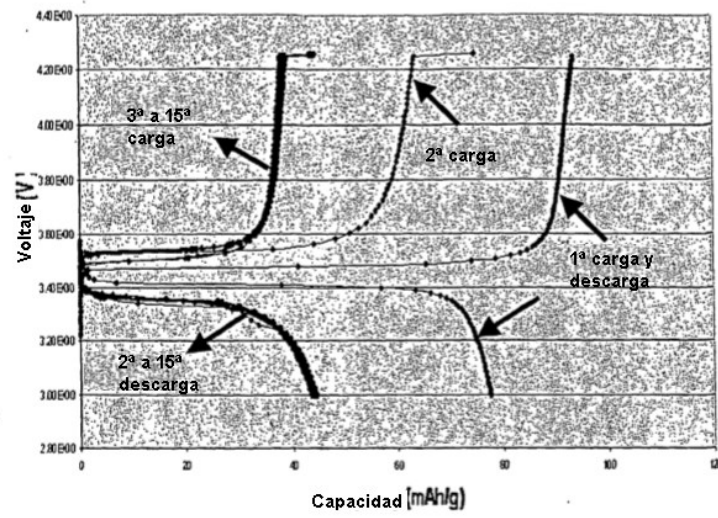
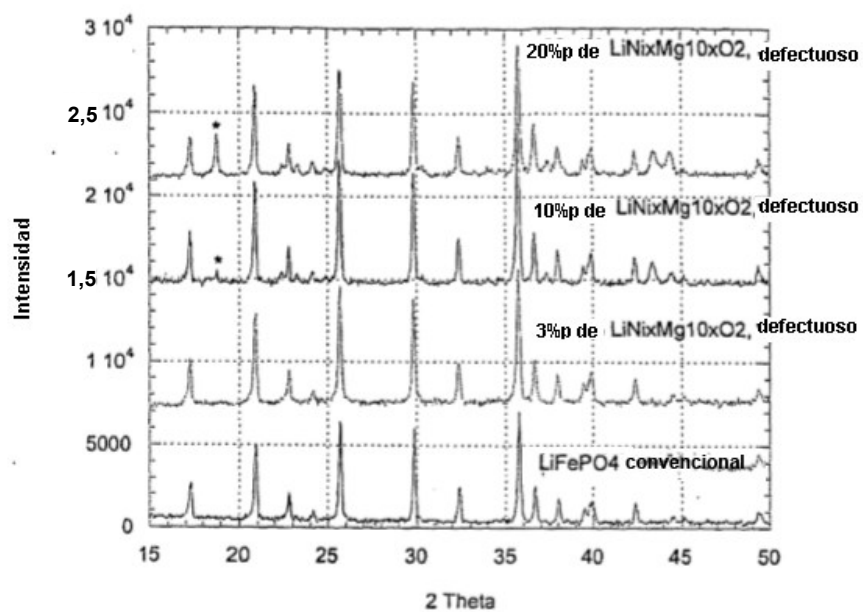


Fig. 8(d)

**Fig. 9(a)**

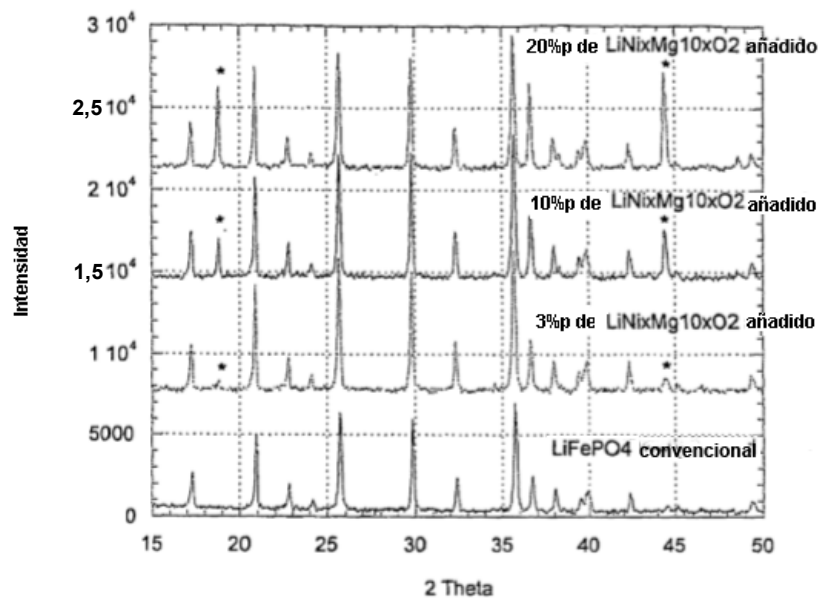


Fig. 9(b)

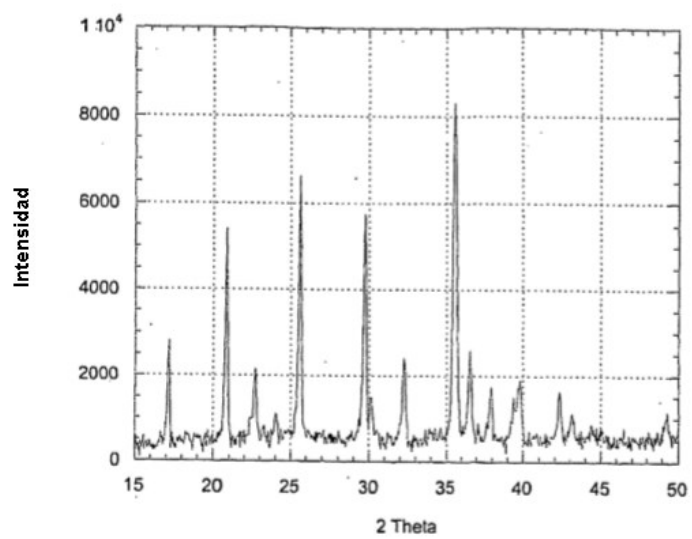


Fig. 10

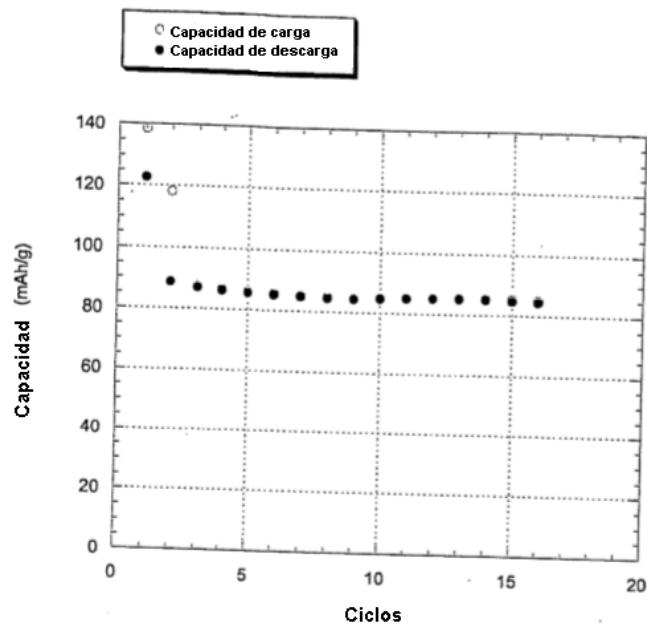


Fig. 11(a)

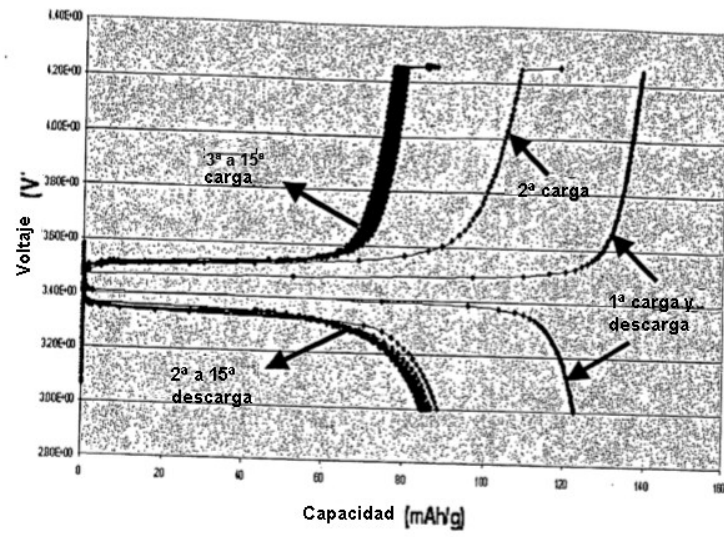


Fig. 11(b)