

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 542**

51 Int. Cl.:

C01G 33/00 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2022** **PCT/GB2022/053230**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2023** **WO23118812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2022** **E 22835867 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2025** **EP 4441808**

54 Título: **Material de electrodo activo**

30 Prioridad:

21.12.2021 GB 202118598

10.02.2022 GB 202201717

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2025

73 Titular/es:

ECHION TECHNOLOGIES LIMITED (100.00%)
9 Cambridge South, West Way, Sawston
Cambridge CB22 3FG, GB

72 Inventor/es:

SLATER, PETER;
MARTIN, DANIEL y
GROOMBRIDGE, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 3 028 542 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material de electrodo activo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a materiales de electrodo activo, métodos para la fabricación de materiales de electrodo activo y electrodos que comprenden materiales de electrodo activo. Tales materiales son de interés como materiales de electrodo activo en baterías de iones metálicos, como baterías de iones de litio o de iones de sodio, por ejemplo como materiales de ánodo.

Antecedentes

Las baterías de iones de litio (Li-ion) son un tipo de batería recargable de uso común cuyo mercado mundial se prevé que crezca hasta los 200.000 millones de dólares en 2030. Las baterías de iones de litio son la tecnología elegida para los vehículos eléctricos, que plantean múltiples exigencias, desde el rendimiento técnico hasta el impacto medioambiental, que proporcionan una vía viable para una industria automovilística ecológica.

Una batería típica de iones de litio se compone de múltiples celdas conectadas en serie o en paralelo. Cada celda individual está compuesta habitualmente por un ánodo (electrodo de polaridad negativa) y un cátodo (electrodo de polaridad positiva), separados por una membrana porosa, eléctricamente aislante (llamada separador), sumergida en un líquido (llamado electrolito) que permite el transporte de iones de litio.

En la mayoría de los sistemas, los electrodos se componen de un material de electrodo activo, lo que significa que es capaz de reaccionar químicamente con los iones de litio para almacenarlos y liberarlos de manera reversible de manera controlada, mezclado, si es necesario, con un aditivo eléctricamente conductor (como el carbono) y un aglutinante polimérico. Una lechada de estos componentes se recubre como una película delgada sobre un colector de corriente (típicamente una lámina delgada de cobre o aluminio), formando así el electrodo tras el secado.

En la tecnología de baterías de iones de litio conocida, las limitaciones de seguridad de los ánodos de grafito durante la carga de la batería son un impedimento serio para su aplicación en electrónica de alta potencia, automoción e industria. Entre un amplio intervalo de posibles alternativas propuestas recientemente, el titanato de litio (LTO) y los óxidos mixtos de niobio son los principales contendientes para sustituir al grafito como material activo de elección para aplicaciones de alta potencia, de carga rápida.

Las baterías que se basan en un ánodo de grafito están limitadas fundamentalmente en términos de velocidad de carga. En condiciones nominales, los iones de litio se introducen en el material activo del ánodo durante la carga. Cuando aumenta la velocidad de carga, los perfiles de voltaje típicos del grafito son tales que hay un alto riesgo de que los sobrepotenciales lleven a que el potencial de los sitios del ánodo se vuelvan < 0 V frente a Li/Li^+ , lo que lleva a un fenómeno denominado electrodeposición dendrítica del litio, mediante el cual los iones de litio se depositan en su lugar en la superficie del electrodo de grafito como metal de litio. Esto lleva a una pérdida irreversible de litio activo y, por tanto, a una rápida pérdida de capacidad de la celda. En algunos casos, estos depósitos dendríticos pueden crecer hasta tamaños tan grandes que perforan el separador de la batería y llevan a un cortocircuito de la celda. Esto puede desencadenar un fallo catastrófico de la celda que provoque un incendio o una explosión. Por consiguiente, las baterías de carga más rápida que tienen ánodos de grafito están limitadas a velocidades de carga de 5-7 C, pero a menudo mucho menores.

Los ánodos de titanato de litio (LTO) no sufren electrodeposición de dendritas a alta velocidad de carga gracias a su elevado potencial (1,6 V frente a Li/Li^+), y tienen una excelente vida de ciclo, ya que no sufren una expansión de volumen significativa del material activo al intercalar iones de Li debido a su estructura cristalina 3D acomodaticia. Por estas dos razones, las celdas de LTO se consideran típicamente celdas de alta seguridad. Sin embargo, el LTO es un conductor electrónico e iónico relativamente pobre, lo que limita la retención de capacidad a alta velocidad y el rendimiento energético resultante, a menos que se nanodimensione el material para aumentar el área superficial específica y se recubre con carbono para aumentar la conductividad electrónica. Esta ingeniería de materiales a nivel de partículas aumenta la porosidad y el área superficial específica del material activo, y da como resultado una densidad de empaquetamiento alcanzable significativamente menor en un electrodo. Esto es significativo porque lleva a electrodos de baja densidad y a una mayor fracción de material electroquímicamente inactivo (por ejemplo, aglutinante, aditivo de carbono), lo que da como resultado densidades de energía gravimétrica y volumétrica mucho más bajas.

Una medida clave del rendimiento del ánodo es la capacidad volumétrica del electrodo (mAh/cm^3), es decir, la cantidad de cargas eléctricas (es decir, iones de litio) que pueden almacenarse por unidad de volumen del ánodo. Se trata de un factor importante para determinar la densidad energética global de la batería sobre una base volumétrica (Wh/L) cuando se combina con el cátodo y los parámetros de diseño adecuados de la celda. La capacidad volumétrica del electrodo puede aproximarse como el producto de la densidad del electrodo (g/cm^3), la capacidad específica del

material activo (mAh/g) y la fracción de material activo en el electrodo. Los ánodos de LTO tienen típicamente capacidades específicas relativamente bajas (aprox. 165 mAh/g, en comparación con los 330 mAh/g del grafito) que, combinadas con sus bajas densidades de electrodo (típicamente $< 2,0 \text{ g/cm}^3$) y las bajas fracciones de material activo ($< 90\%$) analizadas anteriormente, llevan a capacidades volumétricas muy bajas ($< 300 \text{ mAh/cm}^3$) y, por lo tanto, a una baja densidad energética de la batería y un elevado coste de \$/kWh en varias aplicaciones. Como resultado, las baterías/celdas de LTO se limitan generalmente a aplicaciones específicas de nicho, a pesar de su larga vida de ciclo, su capacidad de carga rápida y su alta seguridad.

Los óxidos mixtos de niobio se conocen desde hace tiempo en la bibliografía académica. Recientemente, algunos óxidos mixtos de niobio han despertado interés para su uso en celdas de iones de litio. Por ejemplo, Zhu et al., J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 25537 y Zhu et al., Chem. Commun., 2020, 56, 7321-7324 divulgan $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$ y $\text{Cu}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$ como posibles materiales de electrodo activo. Estos artículos se basan en una ingeniería a nivel de partículas compleja para conseguir supuestamente buenas propiedades, por ejemplo, intentando controlar la porosidad y la morfología de las partículas. Los documentos WO2021/074593 y WO2021/074594 divulgan varios óxidos mixtos de niobio sustituidos y/o deficientes en oxígeno que se descubrió que tenían buenas propiedades para su uso como materiales de electrodo activo. Sin embargo, sigue habiendo una necesidad de identificar otros óxidos mixtos de niobio con buenas propiedades para su uso como materiales de electrodo activo, en particular con buenas propiedades para su uso en celdas de iones de litio destinadas a aplicaciones de alta potencia/carga rápida. La identificación de tales materiales, por ejemplo sin necesidad de una ingeniería a nivel de partículas exhaustiva y/o sin recubrimientos, es un paso importante hacia materiales de batería de bajo coste para su introducción masiva en el mercado.

Sumario de la invención

En un primer aspecto, la invención proporciona un electrodo que comprende un óxido mixto de niobio como material de electrodo activo, en donde el óxido mixto de niobio tiene la fórmula $\text{M}_{x-u}^{\text{I}}\text{M}_{y(x(5-y))}^{\text{V}}\text{Nb}_{100-(x/(5-y))-z}\text{O}_{250-u/2}$ como se define en las reivindicaciones.

El óxido mixto de niobio también puede tener la fórmula $\text{BaM}_z^{\text{V}}\text{Nb}_{100-a-z}\text{O}_{250-a}$ como se define en las reivindicaciones.

El óxido mixto de niobio también puede tener la fórmula $\text{M}_b\text{Nb}_{100-b}\text{O}_{250-2.5b+bc}$ como se define en las reivindicaciones.

Los inventores han descubierto que los electrodos de acuerdo con el primer aspecto conservan una capacidad sorprendentemente alta incluso cuando se deslitan a tasas elevadas de, por ejemplo, 5C y 10C, como muestran los presentes ejemplos. Estos son resultados importantes para demostrar las ventajas de los óxidos mixtos de niobio de la invención para su uso en baterías de alta potencia diseñadas para carga/descarga rápida.

En un segundo aspecto, la invención proporciona una batería de iones metálicos que comprende un óxido mixto de niobio como material de electrodo activo, en donde el óxido mixto de niobio es como se define en el primer aspecto. Opcionalmente, la batería de iones metálicos es una batería de iones de litio o una batería de iones de sodio, preferiblemente una batería de iones de litio.

En un tercer aspecto, la invención proporciona el uso de un óxido mixto de niobio como se define en el primer aspecto como un material de electrodo activo en una batería de iones metálicos. Opcionalmente la batería iones metálicos es una batería de iones de litio o una batería de iones de sodio, preferiblemente una batería de iones de litio.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un método para elaborar un electrodo, que comprende proporcionar un óxido mixto de niobio como se define en el primer aspecto; y depositar el óxido mixto de niobio sobre un colector de corriente, formando de este modo el electrodo.

Resumen de las figuras

Ahora se analizarán los principios de la invención con referencia a las figuras acompañantes.

Figura 1: Patrones de XRD de estructuras de bloques octaédricos de 4×4 Wadsley-Roth sintetizadas seleccionadas.

Figura 2: Microfotografías TEM y difracción de electrones de área seleccionada adquiridas usando una TEM Thermo Scientific (FEI) Talos F200X G2 de la muestra 11. Izquierda: obtención de imagen de gran aumento que muestra una estructura altamente cristalina. Derecha: Difracción de electrones de área seleccionada con la distancia interplanar (110) coincidente con la determinada por XRD.

Figura 3: Patrón de XRD para la muestra 18 recogida usando una fuente de rayos X $\text{CuK}\alpha$.

Figura 4: Curvas de voltaje frente a estado de carga/descarga de la formación de 2º ciclo para las muestras 3 y 18

dentro de medias celdas usando una tasa C de C/10 de 3,0 a 1,1 V.

Descripción detallada de la invención

El término "óxido mixto de niobio" se refiere a un óxido que comprende niobio y por lo menos otro catión. Los óxidos mixtos de niobio tienen un alto voltaje redox frente al litio > 0,8V, lo que permite un funcionamiento seguro y de larga duración, crucial para las celdas de baterías de carga rápida. Además, los cationes de niobio pueden tener dos reacciones redox por átomo, lo que da como resultado capacidades teóricas más altas que, por ejemplo, el LTO.

El óxido mixto de niobio puede tener la fórmula $M^I_{x-u}M^y_{(x(5-y))}M^v_zNb_{100-(x/(5-y))-z}O_{250-u/2}$, en donde:

M^I es un catión que tiene un estado de oxidación de 1, en donde M^I se selecciona entre Li, Na, K y mezclas de los mismos;

M^y es un catión que tiene un estado de oxidación medio de y, en donde M^y se selecciona entre Li, Na, K, Cu, Zn, Mg, Ca, Ni, Fe, Mn, Co, Cr, V, Al, B, Ga, Sc, Y, In, La, Yb, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, Si, P, Ta, W, Mo y mezclas de los mismos;

M^v es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 5, en donde M^v se selecciona entre Mn, Fe, Al, Ga, Y, In, La, Yb, Cu, Zn, Mg, Ni, Co, Ca, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, Si, V, P, Ta, W, Mo, Cr, y mezclas de los mismos;

$$\begin{aligned} 1 &\leq y \leq 4; \\ 0,5 &\leq x \leq 6; \\ 0 &\leq z \leq 10; \\ 0 &\leq u \leq 5; \\ x &> u. \end{aligned}$$

El óxido mixto de niobio también puede tener la fórmula $B_aM^v_zNb_{100-a-z}O_{250-a}$, en donde

M^v es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 5, en donde M^v se selecciona entre Mn, Fe, Al, Ga, Y, In, La, Yb, Cu, Zn, Mg, Ni, Co, Ca, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, Si, V, P, Ta, W, Mo, Cr, y mezclas de los mismos;

$$\begin{aligned} 0 &\leq z \leq 10; \\ 0 &< a \leq 8. \end{aligned}$$

El óxido mixto de niobio también puede tener la fórmula $M_bNb_{100-b}O_{250-2.5b+bc}$, en donde

M es un catión seleccionado entre P, B, W, Mo, V, Ti, Si y mezclas de los mismos;
c es la mitad del estado de oxidación medio de M;

$$\begin{aligned} 1,5 &\leq c \leq 3; \\ 0,5 &< b \leq 6. \end{aligned}$$

Los óxidos mixtos de niobio que tienen las fórmulas definidas en la presente están unificados porque pueden adoptar una estructura cristalina que se cree que contribuye a sus propiedades ventajosas para su uso como materiales de electrodo activo. En particular, los óxidos mixtos de niobio pueden adoptar una estructura cristalina que tenga una estructura cristalina de Wadsley-Roth que comprenda bloques octaédricos de 4×4 . Se considera que las estructuras cristalinas de Wadsley-Roth son una desviación estequiométrica cristalográfica de la estructura cristalina de MO_3 (ReO_3) que contiene cizalla cristalográfica, con la fórmula simplificada de MO_{3-x} . Como resultado, estas estructuras contienen típicamente subunidades octaédricas [MO_6] en su estructura cristalina. En la estructura de bloques octaédricos de 4×4 , cada bloque está conectado únicamente a través de octaedros de bordes compartidos. En 1967 se informó de que esta estructura tenía una celda unitaria monoclinica ($a = 28,51 \text{ \AA}$, $b = 3,830 \text{ \AA}$, $c = 17,48 \text{ \AA}$, $\beta = 120,80^\circ$, grupo espacial = $C2/m$). Esta estructura y otras relacionadas se han notificado en la bibliografía académica histórica, pero no se han proporcionado datos de litación o deslitación electroquímica (Andersson, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Volumen 351, Número 1-2, abril de 1967, Páginas 106-112; Pekhtereva, Yu. A., & Shukaev, I. L. (1999), *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, 44 (2), 290-294; Cava et al 1983 *J. Electrochem. Soc.* 130 2345; Villafuerte-Castrejón, *Journal of Solid State Chemistry*, volumen 71, número 1, noviembre de 1987, páginas 103-108; Norin y Bertil, *Acta Chemica Scandinavica*, volumen 25 (1971), páginas: 741-743; Reisman y Holtzberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 24, 6503-6507). Se cree que el tamaño de bloque grande es ventajoso para la rápida inserción y extracción del litio en comparación con otras estructuras de Wadsley-Roth de tamaños de bloque octaédrico más pequeños, con una estabilidad potencialmente más alta que aquellas con tamaños de bloque octaédrico más grandes.

El polimorfo de óxido de niobio $N-Nb_2O_5$ adopta una estructura cristalina de Wadsley-Roth que comprende bloques octaédricos de 4×4 . Por consiguiente, la estructura cristalina del óxido mixto de niobio, según se determina por difracción de rayos X, corresponde preferiblemente a la estructura cristalina del $N-Nb_2O_5$. La estructura cristalina

del $N\text{-Nb}_2\text{O}_5$ puede encontrarse en Andersson 1967, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Volume 351, Número 1-2, abril de 1967.

En comparación con la fórmula empírica de $N\text{-Nb}_2\text{O}_5$, los óxidos mixtos de niobio de acuerdo con la invención tienen una proporción modificada de cationes a aniones. En la fórmula $M^I_{x-u}M^y_{x(5-y)}M^V_z\text{Nb}_{100-(x/(5-y))-z}\text{O}_{250-u/2}$ se ha sustituido parte del Nb tanto por M^I como por M^y , aumentando la proporción entre cationes y aniones. En la fórmula $B_aM^y_z\text{Nb}_{100-a-z}\text{O}_{250-a}$ se ha sustituido parte del Nb por B, provocando la pérdida de oxígeno de la estructura cristalina para mantener la neutralidad de la carga, aumentando también la proporción entre cationes y aniones; la estructura cristalina de los materiales que tienen esta fórmula puede contener algunos cationes tetraédricos de boro entre los bloques de octaédricos 4×4 . Se cree que esta modificación contribuye a las propiedades ventajosas de los óxidos mixtos de niobio para su uso como materiales de electrodo activo. Por ejemplo, se cree que la proporción modificada entre cationes y aniones estabiliza la estructura cristalina.

La estructura cristalina de un material puede determinarse mediante el análisis de patrones de difracción de rayos X (XRD), obtenidos típicamente a partir de una fuente de Cu K α , como es ampliamente conocido. Por ejemplo, los patrones de XRD obtenidos de un material dado pueden compararse con patrones de XRD conocidos para confirmar la estructura cristalina, por ejemplo, a través de bases de datos públicas como la base de datos de cristalografía ICDD. Para determinar la estructura cristalina de los materiales también pueden usarse el análisis de Rietveld y el análisis de Pawley, en particular para los parámetros de la celda unitaria. Por lo tanto, el óxido mixto de niobio puede tener una estructura cristalina de Wadsley-Roth que comprende bloques octaédricos de 4×4 , según se determina mediante difracción de rayos X.

Aquí se pretende que el término "corresponde" refleje que los picos en un patrón de difracción de rayos X pueden estar desplazados no más de 0,5 grados (preferiblemente desplazados no más de 0,25 grados, más preferiblemente desplazados no más de 0,1 grados) de los picos correspondientes en un patrón de difracción de rayos X del material enumerado anteriormente.

El óxido mixto de niobio puede adoptar una estructura cristalina monoclinica, por ejemplo que tenga parámetros de celda unitaria $a = 25,7\text{-}31,4 \text{ \AA}$, $b = 3,4\text{-}4,2 \text{ \AA}$, $c = 15,8\text{-}19,3 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 112,6\text{-}137,6^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Los parámetros de la celda unitaria pueden determinarse mediante difracción de rayos X.

M^I es un catión que tiene un estado de oxidación de 1. M^I se selecciona entre Li, Na, K y mezclas de los mismos. Preferiblemente, M^I se selecciona entre Li, Na y mezclas de los mismos.

x es la cantidad atómica de M^I , que tiene un intervalo de $0,5 \leq x \leq 6$. x puede ser un número entero, por ejemplo, $x = 1, 2, 3, 4, 5$ o 6 . Opcionalmente, $2 \leq x \leq 5$, como $x = 2, 3, 4$ o 5 . Preferiblemente, $x = 4$.

La fórmula puede ser deficiente en M^I , por ejemplo, si se pierde parte del catión $1+$ por volatilidad, ya que típicamente tiene un peso atómico bajo. Por consiguiente, la cantidad atómica de x puede modificarse mediante la variable $0 \leq u \leq 5$, donde $x > u$, por ejemplo $x \geq u + 1$. Opcionalmente $0 \leq u \leq 3$ o $0,01 \leq u \leq 2$. Alternativamente, $u = 0$.

M^y es un catión que tiene un estado de oxidación medio de y . El término "estado de oxidación medio" significa que cuando hay más de un catión, el estado de oxidación se refiere a M^y en su conjunto. Por ejemplo, si $1/3$ de M^y es W^{6+} y $2/3$ de M^y son Fe^{3+} , entonces y es 4 ($1/3 \times 6$ (la contribución de W) + $2/3 \times 3$ (la contribución de Fe)). Sin embargo, M^y , M^{II} , M^{III} , M^{IV} , y M^V pueden consistir en un único catión, en cuyo caso el estado de oxidación es el estado de oxidación de ese catión.

M^y se selecciona entre Li, Na, K, Cu, Zn, Mg, Ca, Ni, Fe, Mn, Co, Cr, V, Al, B, Ga, Sc, Y, In, La, Yb, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, Si, P, Ta, W, Mo, y mezclas de los mismos; o M^y puede seleccionarse entre Li, Na, K, Cu, Zn, Mg, Ni, Fe, Mn, Co, Cr, V, Al, B, Ga, Zr, Ti, Si, P, Ta, y mezclas de los mismos; o Li, Na, Cu, Zn, Mg, Ni, Fe, Mn, Co, Cr, Al, B, Ga, Zr, Ti, y mezclas de los mismos. Opcionalmente, M^y no contiene Li.

y tiene el intervalo $1 \leq y \leq 4$, opcionalmente $2 \leq y \leq 4$. y puede ser un número entero, por ejemplo $y = 1, 2, 3$ o 4 ; preferiblemente $2, 3$ y 4 . Cuando y es un número entero, opcionalmente todos los cationes que forman M^y tienen el mismo estado de oxidación.

Cuando y es $1, 2, 3$ o 4 M^y puede seleccionarse entre Li, Na, Cu, Zn, Mg, Ca, Ni, Fe, Mn, Co, Cr, Al, B, Ga, Sc, Y, In, La, Yb, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge y mezclas de los mismos.

Cuando y es $2, 3$, o 4 M^y puede seleccionarse entre Cu, Zn, Mg, Ca, Ni, Fe, Mn, Co, Mn, Cr, Al, B, Ga, Sc, Y, In, La, Yb, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, y mezclas de los mismos.

La cantidad atómica de M^y depende de la cantidad de M^I y del estado de oxidación de M^y , teniendo la relación $x/(5-y)$.

M^V es un catión opcional que tiene un estado de oxidación medio de 5. Opcionalmente, M^V es un catión que tiene un estado de oxidación de 5, en donde todos los cationes que forman M^V tienen el mismo estado de oxidación de 5.

5 La cantidad atómica de M^V es z , con un intervalo de $0 \leq z \leq 10$. Opcionalmente, $0 \leq z \leq 5$. z puede ser > 0 , por ejemplo $> 0,01$. Alternativamente, $z = 0$ en cuyo caso M^V no está presente.

10 M^V se selecciona entre Mn, Fe, Al, Ga, Y, In, La, Yb, Cu, Zn, Mg, Ni, Co, Ca, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, Si, V, P, Ta, W, Mo, Cr, y mezclas de los mismos; o M^V puede seleccionarse entre Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, Si, V, P, Ta, W, Mo, CrV, P, Ta, y mezclas de los mismos; o V, P, Ta, y mezclas de los mismos. Opcionalmente, todos los cationes que forman M^V tienen un estado de oxidación de 5.

15 Cuando $y = 1$, el óxido mixto de niobio puede tener la fórmula $M^{I-x-u}N^{I'}_{x/4}M^V_zNb_{100-x/4-z}O_{250-u/2}$, donde $N^{I'}$ es un catión que tiene un estado de oxidación de 1. $N^{I'}$ puede seleccionarse entre Li, Na, K y mezclas de los mismos; preferiblemente Li, Na y mezclas de los mismos.

20 Cuando $y = 2$, el óxido mixto de niobio puede tener la fórmula $M^{I-x-u}M^{II'}_{x/3}M^V_zNb_{100-x/3-z}O_{250-u/2}$, en donde $M^{II'}$ es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 2. $M^{II'}$ puede seleccionarse entre Cu, Zn, Mg, Ni, Fe, Mn, Co, Ca, y mezclas de los mismos; o Cu, Zn, Mg, Ni, y mezclas de los mismos; o Zn, Mg, Ni, y mezclas de los mismos. Opcionalmente, todos los cationes que forman $M^{II'}$ tienen un estado de oxidación de 2.

25 Cuando $y = 3$, el óxido mixto de niobio puede tener la fórmula $M^{I-x-u}M^{III'}_{x/2}M^V_zNb_{100-x/2-z}O_{250-u/2}$, donde $M^{III'}$ es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 3. $M^{III'}$ puede seleccionarse entre Mn, Cr, V, Fe, Al, B, Ga, Y, In, La, Yb, Ce, y mezclas de los mismos; o Mn, Cr, Fe, Al, B, Ga, Y, y mezclas de los mismos; o Cr, Al, Fe, y mezclas de los mismos. Opcionalmente, todos los cationes que forman $M^{III'}$ tienen un estado de oxidación de 3.

30 Cuando $y = 4$, el óxido mixto de niobio puede tener la fórmula $M^{I-x-u}M^{IV'}_xM^V_zNb_{100-x-z}O_{250-u/2}$, donde $M^{IV'}$ es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 4. $M^{IV'}$ puede seleccionarse entre Zr, Ti, Mn, Ce, Sn, Ge, V, Si, y mezclas de los mismos; o Zr, Ti, Sn, Ge, V, y mezclas de los mismos; o Ti, V, y mezclas de los mismos. Opcionalmente, todos los cationes que forman $M^{IV'}$ tienen un estado de oxidación de 4.

35 La cantidad atómica de B en $B_aM^V_zNb_{100-a-z}O_{250-a}$ es a , que tiene un intervalo de $0 < a \leq 8$, por ejemplo $0,01 < a \leq 8$. Opcionalmente, $1 \leq a \leq 5$ o $1,5 \leq a \leq 3$. a puede ser un número entero. Preferiblemente $a = 2$. Hasta el 10% en átomos de los cationes pueden estar parcialmente sustituidos por al menos un catión seleccionado entre P, K, Fe, Ti, Zr, Sn, Ge, Zn, Mg, Al, Ga, Y, W, Mo, Cr, V, Si, Ni, Mn, Ta, Li, Na, y mezclas de los mismos; o Ti, W, Mo, Cr, Zn, Al, Fe, P, y mezclas de los mismos.

40 En $M_bNb_{100-b}O_{250-2,5b+bc}$ como se ha descrito anteriormente, M es un catión seleccionado entre P, B, W, Mo, V, Ti, Si y mezclas de los mismos. M puede seleccionarse entre P, W, B, Ti, y mezclas de los mismos; o P, W, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, M comprende P y/o W. Hasta el 10% en átomos de los cationes pueden estar parcialmente sustituidos por al menos un catión seleccionado entre K, Fe, Zr, Sn, Ge, Zn, Mg, Al, Ga, Y, Cr, Ni, Mn, Ta, Li, Na y mezclas de los mismos; o Cr, Zn, Al, Fe y mezclas de los mismos. b es $0,5 < b \leq 6$, o $1 \leq b \leq 5,75$, o $1,5 \leq b \leq 5,5$. c es la mitad del estado de oxidación medio de M y es $1,5 \leq c \leq 3$, o $2 \leq c \leq 2,75$, o $2,5$.

45 En un patrón de difracción de rayos X de $M_bNb_{100-b}O_{250-2,5b+bc}$ a partir de una fuente de $CuK\alpha$, el pico más intenso entre $18,15-18,65^\circ 2\theta$ puede tener una anchura completa media máxima de $> 0,2$; opcionalmente $> 0,4$, $> 0,6$, y/o $< 0,9$ (por ejemplo, $> 0,2 < a < 0,9$). La Figura 3 muestra un patrón de XRD de una muestra que tiene este pico. Se cree que las muestras con este pico abarcan la presencia de algunos cationes tetraédricos de conexión entre los bloques octaédricos de 4×4 dentro de la estructura cristalina de Wadsley-Roth. Se descubrió que los materiales que tienen esta estructura cristalina tenían una capacidad particularmente alta.

50 Se entenderá que se pretende que el análisis de las variables de la fórmula (por ejemplo, M, M^I , x , u , M^y , y , M^y , z , a , b , c) se lea en combinación. Por ejemplo, el óxido mixto de niobio puede tener la fórmula $M^{I-x-u}M^{y(x/(5-y))}M^V_zNb_{100-(x/(5-y))-z}O_{250-u/2}$, en donde:

55 M^I es Li, Na y mezclas de los mismos;
 M^y es un catión que tiene un estado de oxidación medio de y y seleccionado entre Li, Na, Cu, Zn, Mg, Ca, Ni, Fe, Mn, Co, Cr, Al, B, Ga, Sc, Y, In, La, Yb, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, y mezclas de los mismos;
 M^V es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 5 seleccionado entre V, P, Ta y mezclas de los mismos;

60 $1 \leq y \leq 4$;
 $2 \leq x \leq 6$;
 $0 \leq z \leq 10$;
 $0 \leq u \leq 3$;
 $x \geq u+1$.

65

Por ejemplo, el óxido mixto de niobio puede tener la fórmula $M^I_x M^y_{x(5-y)} Nb_{100-(x/(5-y))} O_{250}$, en donde

M^I es Li, Na y mezclas de los mismos;

M^y es un catión que tiene un estado de oxidación de y y seleccionado entre Li, Na, Cu, Zn, Mg, Ca, Ni, Fe, Mn, Co, Cr, Al, B, Ga, Sc, Y, In, La, Yb, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, y mezclas de los mismos, en donde todos los cationes que forman M^y tienen el mismo estado de oxidación;

$$y = 1, 2, 3 \text{ o } 4;$$

$$x = 3, 4 \text{ o } 5.$$

M^y , M^I , N^I , M^{II} , M^{III} , M^{IV} , y M también pueden seleccionarse entre cada uno de los elementos específicos usados como tales en los ejemplos.

Opcionalmente, el óxido mixto de niobio sólo contiene Li si hay un catión adicional distinto de Li y Nb. Un ejemplo de tal material es $Li_4Cr_2Nb_{98}O_{250}$, donde Cr es el catión distinto de Li y Nb. Además, el óxido mixto de niobio puede estar libre de Li. Se entenderá que los óxidos mixtos de niobio, incluyendo los libres de Li, pueden intercalar Li de manera reversible in situ cuando actúan como material de electrodo activo en una batería de iones de litio.

Los cationes del óxido mixto de niobio pueden sustituirse parcialmente por cationes adicionales de diferente estado de oxidación, por ejemplo, pueden sustituirse hasta un 20% en átomos, un 10% en átomos o un 5% en átomos de cationes. La sustitución por un catión de diferente estado de oxidación forma un material con desequilibrio de carga. El desequilibrio de carga puede compensarse mediante una deficiencia de oxígeno (para la sustitución por un catión de menor estado de oxidación) o un exceso (para la sustitución por un catión de mayor estado de oxidación). Alternativa o adicionalmente, el desequilibrio de carga puede compensarse mediante la oxidación o reducción de los cationes.

Los aniones oxígeno pueden estar parcialmente sustituidos por un anión electronegativo alternativo como F, Cl, Br, S, Se, N, y mezclas de los mismos. Opcionalmente, hasta un 10% en átomos o un 5% en átomos de los aniones de oxígeno pueden estar parcialmente sustituidos por un anión electronegativo alternativo.

El óxido mixto de niobio está preferiblemente en forma particulada. El óxido mixto de niobio puede tener un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 0,1-100 μm , o 0,5-50 μm , o 1-20 μm . Estos tamaños de partícula son ventajosos porque son fáciles de procesar y fabricar en electrodos. Además, estos tamaños de partícula evitan la necesidad de utilizar métodos complejos y/o costosos para proporcionar partículas de tamaño nanométrico. Las partículas de tamaño nanométrico (por ejemplo, las que tienen un diámetro de partícula D_{50} de 100 nm o menos) son típicamente más complejas de sintetizar y requieren consideraciones de seguridad adicionales.

El óxido mixto de niobio puede tener un diámetro de partícula D_{10} de por lo menos 0,05 μm , o por lo menos 0,1 μm , o por lo menos 0,5 μm , o por lo menos 1 μm . Al mantener un diámetro de partícula D_{10} dentro de estos intervalos, se reduce el potencial de reacciones parásitas en una celda de iones de Li al tener un área superficial reducida, y es más fácil de procesar con menos aglutinante en la lechada del electrodo.

El óxido mixto de niobio puede tener un diámetro de partícula D_{90} de no más de 200 μm , no más de 100 μm , no más de 50 μm , o no más de 20 μm . Al mantener un diámetro de partícula D_{90} dentro de estos intervalos, se minimiza la proporción de la distribución del tamaño de partículas con tamaños de partícula grandes, haciendo que el material sea más fácil de fabricar en un electrodo homogéneo.

El término "diámetro de partícula" se refiere al diámetro esférico equivalente (esd), es decir, el diámetro de una esfera que tenga el mismo volumen que una partícula dada, donde se entiende que el volumen de la partícula incluye el volumen de cualquier poro intrapartícula. Los términos " D_n " y "diámetro de partícula D_n " se refieren al diámetro por debajo del cual se encuentra el $n\%$ en volumen de la población de partículas, es decir, los términos " D_{50} " y "diámetro de partícula D_{50} " se refieren al diámetro mediano de partícula basado en el volumen por debajo del cual se encuentra el 50% en volumen de la población de partículas. Cuando un material comprende cristalitas primarios aglomerados en partículas secundarias, se entenderá que el diámetro de partícula se refiere al diámetro de las partículas secundarias. Los diámetros de las partículas pueden determinarse mediante difracción láser. Los diámetros de las partículas pueden determinarse de acuerdo con la ISO 13320:2009, por ejemplo usando la teoría de Mie.

El óxido mixto de niobio puede tener un área superficial BET en el intervalo de 0,1-100 m^2/g , o 0,2-50 m^2/g , o 0,5-20 m^2/g . En general, se prefiere un área superficial BET baja para minimizar la reacción del óxido mixto de niobio con el electrolito, por ejemplo, minimizando la formación de capas de interfase de electrolito sólido (SEI) durante el primer ciclo de carga-descarga de un electrodo que comprenda el material. Sin embargo, un área superficial BET demasiado baja da como resultado una velocidad de carga y una capacidad inaceptablemente bajas debido a la inaccesibilidad de la mayor parte del óxido mixto de niobio a los iones metálicos del electrolito circundante.

El término "área superficial BET" se refiere al área superficial por unidad de masa calculada a partir de una medición de la adsorción física de moléculas de gas en una superficie sólida, usando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller. Por ejemplo, las áreas superficiales BET pueden determinarse de acuerdo con la ISO 9277:2010.

5 El óxido mixto de niobio puede recubrirse con carbono, por ejemplo, para mejorar su conductividad electrónica superficial y/o evitar reacciones con el electrolito.

10 El óxido mixto de niobio puede tener un recubrimiento protector; opcionalmente, el recubrimiento protector comprende óxido de niobio, óxido de aluminio, óxido de circonio, fluoruros orgánicos o inorgánicos, fosfatos orgánicos o inorgánicos, óxido de titanio, versiones litiadas de los mismos, y mezclas de los mismos.

15 En el primer aspecto, el óxido mixto de niobio constituye el material de electrodo activo de un electrodo, preferiblemente de un ánodo para una batería de iones de litio. Sin embargo, cualquiera de los óxidos mixtos de niobio definidos en la presente puede proporcionarse como material de electrodo activo adecuado para incorporarlo en un electrodo. Por ejemplo, los óxidos mixtos de niobio divulgados en la presente pueden suministrarse como materias primas, no como parte de un electrodo, por ejemplo para su venta a fabricantes de electrodos.

20 El electrodo tiene la forma de una composición de electrodo en contacto eléctrico con un colector de corriente, donde la composición de electrodo comprende la mezcla de óxido de niobio. El colector de corriente es típicamente una lámina metálica, por ejemplo, de cobre o aluminio.

25 Opcionalmente, el óxido mixto de niobio constituye por lo menos el 5% en peso, el 10% en peso o el 50% en peso del material de electrodo activo total del electrodo. El óxido mixto de niobio puede constituir el único material de electrodo activo en el electrodo.

30 La composición de electrodo puede comprender además por lo menos otro componente seleccionado entre un aglutinante, un aditivo conductor, un material de electrodo activo diferente (por ejemplo, otro óxido mixto de niobio como se define en la presente), y mezclas de los mismos. Por ejemplo, una composición de electrodo comprende aproximadamente un 92% en peso de óxido mixto de niobio, aproximadamente un 5% en peso de aditivo conductor (por ejemplo, negro de humo) y aproximadamente un 3% en peso de aglutinante (por ejemplo, poli(fluoruro de vinilo)), sobre la base del peso seco total de la composición de electrodo.

35 Los ejemplos de aglutinantes adecuados incluyen el fluoruro de polivinilideno y sus copolímeros (PVDF), el politetrafluoroetileno (PTFE) y sus copolímeros, el poli(acrilonitrilo) (PAN), el poli(metil)metacrilato o el poli(butil)metacrilato, cloruro de polivinilo (PVC), polivinil fomal, polieteramida, ácido polimetacrílico, poli(acrilamida), ácido poliacrónico, ácido poliestireno sulfónico, ácido poliacrílico (PAA) y sales de metales alcalinos del mismo, ácido poliacrílico modificado (mPAA) y sales de metales alcalinos del mismo, polímeros a base de celulosa, carboximetilcelulosa (CMC), carboximetilcelulosa modificada (mCMC), carboximetilcelulosa sódica (Na-CMC), alcohol polivinílico (PVA), alginatos y sales de metales alcalinos de los mismos, caucho de butadieno-acrilonitrilo (NBR), forma hidrogenada de NBR (HNBR), caucho de estireno-butadieno (SBR) y poliimida. El aglutinante puede estar presente en la composición del electrodo en un 0-30% en peso, o en un 0,1-10% en peso, o en un 0,1-5% en peso, sobre la base del peso seco total de la composición del electrodo.

45 Los aditivos conductores son preferiblemente materiales no activos que se incluyen para mejorar la conductividad eléctrica entre el material de electrodo activo y entre el material de electrodo activo y el colector de corriente. Los aditivos conductores pueden seleccionarse adecuadamente entre grafito, negro de humo, fibras de humo, fibras de humo cultivadas al vapor (VGCF), nanotubos de carbono, grafeno, negro de acetileno, negro de ketjen, fibras metálicas, polvos metálicos y óxidos metálicos conductores. Los aditivos conductores preferidos incluyen el negro de carbono y los nanotubos de carbono. Los aditivos conductores pueden estar presentes en la composición del electrodo en un 0-20% en peso, un 0,1-10% en peso, o un 0,1-5% en peso, sobre la base del peso seco total de la composición del electrodo.

50 El material de electrodo activo puede estar presente en la composición de electrodo en un 100-50% en peso, un 99,8-80% en peso o un 99,8-90% en peso, sobre la base del peso seco total de la composición de electrodo. Cuando el material de electrodo activo está presente en el 100% en peso de la composición del electrodo, puede tratarse de un electrodo de estado sólido.

60 Cuando además del óxido mixto de niobio hay un material de electrodo activo diferente, puede seleccionarse entre óxido de titanio y litio, óxido de niobio de titanio, un óxido mixto de niobio diferente, grafito, carbono duro, carbono blando, silicio, versiones dopadas de los mismos y mezclas de los mismos.

El óxido mixto de niobio puede combinarse con un óxido de litio y titanio para formar un material de electrodo activo.

65 El óxido de titanio y litio tiene preferiblemente una estructura cristalina de espinela o ramsdellita, por ejemplo,

según se determina por difracción de rayos X. Un ejemplo de óxido de titanio y litio que tiene estructura cristalina de espinela es $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Un ejemplo de óxido de titanio y litio con estructura cristalina de ramsdellita es $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Se ha demostrado que estos materiales tienen buenas propiedades para su uso como materiales de electrodo activo. Por lo tanto, el óxido de titanio y litio puede tener una estructura cristalina determinada por difracción de rayos X correspondiente a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y/o $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. El óxido de titanio y litio puede seleccionarse entre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, y mezclas de los mismos. El óxido de titanio y litio puede doparse con cationes o aniones adicionales. El óxido de litio y titanio puede ser deficiente en oxígeno. El óxido de titanio y litio puede comprender un recubrimiento, opcionalmente en donde el recubrimiento se selecciona entre carbono, polímeros, metales, óxidos metálicos, metaloides, fosfatos y fluoruros. El óxido de litio y titanio puede sintetizarse mediante técnicas cerámicas convencionales, por ejemplo, síntesis en estado sólido o síntesis sol-gel. Alternativamente, el óxido de litio y titanio puede obtenerse de un proveedor comercial.

El óxido de litio y titanio se presenta preferiblemente en forma particulada. El óxido de titanio y litio puede tener un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 0,1-50 μm , o 0,25-20 μm , o 0,5-15 μm . El óxido de titanio y litio puede tener un diámetro de partícula D_{10} de por lo menos 0,01 μm , o por lo menos 0,1 μm , o por lo menos 0,5 μm . El óxido de titanio y litio puede tener un diámetro de partícula D_{90} de no más de 100 μm , no más de 50 μm , o no más de 25 μm . Al mantener un diámetro de partícula D_{90} en este intervalo se mejora el empaquetamiento de las partículas de óxido de titanio y litio en la mezcla con partículas de óxido de niobio mezcladas.

Los óxidos de titanio y litio se usan típicamente en ánodos de baterías con tamaños de partícula pequeños debido a la baja conductividad electrónica del material. Por el contrario, el óxido mixto de niobio como se define en la presente puede usarse con tamaños de partícula mayores, ya que típicamente tiene un coeficiente de difusión de iones de litio más alto que el del óxido de titanio y litio. Ventajosamente, en la composición, el óxido de titanio y litio puede tener un tamaño de partícula menor que el óxido mixto de niobio, por ejemplo, de tal manera que la relación entre el diámetro de partícula D_{50} del óxido de titanio y litio y el diámetro de partícula D_{50} del óxido mixto de niobio esté en el intervalo de 0,01:1 a 0,9:1, o de 0,1:1 a 0,7:1. De esta manera, las partículas de óxido de titanio y litio más pequeñas pueden alojarse en los espacios vacíos entre las partículas más grandes de óxido mixto de niobio, aumentando la eficacia de empaquetamiento de la composición.

El óxido de litio y titanio puede tener una superficie BET en el intervalo de 0,1-100 m^2/g , o 1-50 m^2/g , o 3-30 m^2/g .

La proporción en masa del óxido de titanio y litio con respecto al óxido mixto de niobio puede estar en el intervalo de 0,5:99,5 a 99,5:0,5, preferiblemente en el intervalo de 2:98 a 98:2. En una realización, el material del electrodo activo comprende una proporción mayor de óxido de titanio y litio que de óxido mixto de niobio, por ejemplo, una proporción en masa de por lo menos 2:1, por lo menos 5:1 o por lo menos 8:1. Ventajosamente, esto permite que el óxido mixto de niobio se introduzca de manera incremental en electrodos existentes a base de óxidos de titanio y litio sin necesidad de un gran cambio en las técnicas de fabricación, proporcionando una manera eficiente de mejorar las propiedades de los electrodos existentes. En otra implementación, el material de electrodo activo tiene una proporción más alta de óxido mixto de niobio que de óxido de titanio y litio, por ejemplo, de tal manera que la proporción en masa de óxido de titanio y litio con respecto al óxido mixto de niobio es de menos de 1:2, o menos de 1:5, o menos de 1:8. Ventajosamente, esto permite reducir el coste del material del electrodo activo sustituyendo parte del óxido mixto de niobio por óxido de titanio y litio.

El óxido mixto de niobio puede estar en combinación con un óxido de niobio para formar un material de electrodo activo. El óxido de niobio puede seleccionarse entre $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, NbO_2 , NbO , y Nb_2O_5 . Preferiblemente, el óxido de niobio es Nb_2O_5 .

El óxido de niobio puede doparse con cationes o aniones adicionales, por ejemplo siempre que la estructura cristalina del óxido de niobio corresponda a la estructura cristalina de un óxido formado por Nb y O, por ejemplo $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, NbO_2 , NbO , y Nb_2O_5 . El óxido de niobio puede ser deficiente en oxígeno. El óxido de niobio puede comprender un recubrimiento, opcionalmente en donde el recubrimiento se selecciona entre carbono, polímeros, metales, óxidos metálicos, metaloides, fosfatos y fluoruros.

El óxido de niobio puede tener la estructura cristalina de $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, NbO_2 , NbO , o Nb_2O_5 según se determina por difracción de rayos X. Por ejemplo, el óxido de niobio puede tener la estructura cristalina del Nb_2O_5 ortorrómbico o la estructura cristalina del Nb_2O_5 monoclinico. Preferiblemente, el óxido de niobio tiene la estructura cristalina de Nb_2O_5 monoclinico, y más preferiblemente la estructura cristalina del H- Nb_2O_5 . Información adicional sobre las estructuras cristalinas del Nb_2O_5 puede encontrarse en Griffith et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 28, 8888-8899. El óxido de niobio puede sintetizarse mediante técnicas cerámicas convencionales, por ejemplo síntesis en estado sólido o síntesis sol-gel. Alternativamente, el óxido de niobio puede obtenerse de un proveedor comercial.

El óxido de niobio está preferiblemente en forma particulada. El óxido de niobio puede tener un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 0,1-100 μm , o 0,5-50 μm , o 1-20 μm . El óxido de niobio puede tener un diámetro de partícula D_{10} de por lo menos 0,05 μm , o por lo menos 0,5 μm , o por lo menos 1 μm . El óxido de niobio puede tener

un diámetro de partícula D_{90} de no más de 100 μm , no más de 50 μm , o no más de 25 μm . Al mantener un diámetro de partícula D_{90} en este intervalo, se mejora el empaquetamiento de las partículas de óxido de niobio en la mezcla con partículas de óxido de niobio mezcladas.

5 El óxido de niobio puede tener una superficie BET en el intervalo de 0,1-100 m^2/g , o 1-50 m^2/g , o 1-20 m^2/g .

La proporción en masa entre el óxido de niobio y el óxido mixto de niobio puede estar en el intervalo de 0,5:99,5 a 99,5:0,5, o en el intervalo de 2:98 a 98:2, o preferiblemente en el intervalo de 15:85 a 35:55.

10 La invención también proporciona el uso de los óxidos mixtos de niobio definidos en la presente en un ánodo para una batería de iones metálicos, opcionalmente en donde la batería de iones metálicos es una batería de iones de litio o de iones de sodio, preferiblemente una batería de iones de litio. Las baterías de iones de litio incluyen baterías de base líquida, baterías de base polimérica, baterías de base semisólida y baterías de base completamente sólida.

15 Una implementación adicional de la invención es un dispositivo electroquímico que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito dispuesto entre el ánodo y el cátodo, en donde el ánodo comprende un material de electrodo activo de acuerdo con el primer aspecto de la invención; opcionalmente, en donde el dispositivo electroquímico es una batería de iones metálicos como una batería de iones de litio o una batería de iones de sodio. Por ejemplo, el ánodo puede ser un electrodo de acuerdo con el primer aspecto de la invención. Preferiblemente, el dispositivo electroquímico es una batería de iones de litio que tiene una capacidad específica reversible del material activo del ánodo de más de 180 mAh/g a 20 mA/g , en donde la batería puede cargarse y descargarse a densidades de corriente con respecto al material activo del ánodo de 200 mA/g o más, o 1000 mA/g o más, o 2000 mA/g o más, o 4000 mA/g o más, mientras conserva más del 70% de la capacidad inicial de la celda a 20 mA/g . Se ha descubierto que el uso de los materiales de electrodo activo del primer aspecto de la invención puede permitir la producción de una batería de iones de litio con esta combinación de propiedades, lo que representa una batería de iones de litio que es particularmente adecuada para su uso en aplicaciones en las que se desean altas densidades de corriente de carga y descarga. En particular, los ejemplos han demostrado que los materiales de electrodo activo de acuerdo con el primer aspecto de la invención tienen una excelente retención de la capacidad a altas tasas de C.

30 El dispositivo electroquímico tiene preferiblemente una relación N/P > 1, en donde N/P se define como:

$$\frac{\text{carga de área (mgcm}^{-2}\text{)}(\text{ánodo}) \times \text{fracción activa (\% en peso)}(\text{ánodo}) \times \text{primera capacidad de litación (mAhg}^{-1}\text{)}(\text{ánodo})}{\text{carga de área mgcm}^{-2}\text{)}(\text{cátodo}) \times \text{fracción activa (\% en pes)}(\text{cátodo}) \times \text{primera capacidad de deslitación (mAhg}^{-1}\text{)}(\text{cátodo})}$$

35 en donde:

carga de área (mgcm^{-2}) es la carga seca de la composición del electrodo, sin tener en cuenta el colector de corriente;

fracción activa (% en peso) es el porcentaje de la composición seca del electrodo que es material activo;

40 la primera capacidad de litación/deslitación (mAhg^{-1}) es la capacidad específica a C/10 a 25° C para el primer ciclo de litación para el ánodo o el primer ciclo de deslitación para el cátodo medido en una semicelda equivalente con un contraelectrodo de Li-metal.

La primera capacidad de litación/deslitación se mide en una semicelda equivalente. Se entiende que una semicelda equivalente utiliza la misma composición de electrodo depositada con la misma carga de área y fracción activa que la celda completa. Para el ánodo, se mide la primera capacidad de litación (descarga, corriente negativa) a corriente constante C/10 (frente a Li/Li+) a 25° C. Para el cátodo, se mide la primera capacidad de deslitación (carga, corriente positiva) de corriente constante C/10 (frente a Li/Li+) a 25° C.

50 N/P es preferiblemente mayor que uno, por ejemplo $\geq 1,01$. N/P puede estar en el intervalo > 1-2, o 1,01-1,5, o más preferiblemente 1,05-1,3.

El cátodo comprende un material de cátodo activo que puede seleccionarse entre óxidos estratificados a base de níquel de la clase $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ donde M = Co, Mn, Al como NMCs - óxidos de litio níquel manganeso cobalto, NCAs - óxidos de litio cobalto aluminio y LCOs - óxidos de litio cobalto; y LNMOs - óxidos de litio níquel manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$). Por ejemplo, el material de cátodo activo puede ser un óxido de litio níquel manganeso cobalto. Los materiales de cátodo activo están ampliamente disponibles de proveedores comerciales. Los materiales de cátodo activo pueden doparse con cationes y/o aniones adicionales.

60 La elección del material del electrodo activo puede afectar al intervalo de voltaje adecuado, incluso para determinar la primera capacidad de litación/deslitación. Por ejemplo, los intervalos de voltaje adecuados pueden ser LNMO: 5,2-3V, punto de corte superior 5,2V; NCA, NMC y LCO: 4,5-2,7V, punto de corte superior 4,5V; óxido mixto de niobio: 3-0V, punto de corte inferior 0V. Los intervalos más estrechos pueden ser LNMO: 5-3V, punto de corte superior 5V; NCA, NMC y LCO: 4,3-2,7V, punto de corte superior 4,3V; óxido mixto de niobio: 3V-1,0V, punto de corte inferior 1,0V.

65

El intervalo de voltaje adecuado puede determinarse empíricamente. Por ejemplo, el perfil de voltaje se correlaciona con el cambio de estado energético de los materiales del ánodo y del cátodo asociado a la eliminación o inserción de electrones e iones. El voltaje de corte de la celda puede seleccionarse para que caiga antes de un punto de inflexión específico en el perfil de voltaje que corresponda a un aumento del estado energético de uno o ambos electrodos por encima de un nivel crítico que lleve a que la estructura cristalina decaiga a una estructura de menor energía a una velocidad que sea significativamente perjudicial para el rendimiento de la celda. El voltaje absoluto al que se produce esto es una función de los potenciales de ambos electrodos, pero puede calcularse usando un electrodo de referencia común y no es necesario determinarlo experimentalmente para familias de materiales bien establecidas con un comportamiento electroquímico estándar fiable.

El material activo del cátodo está preferiblemente en forma particulada, por ejemplo, teniendo un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 0,1-100 μm , o 0,5-50 μm , o 1-20 μm .

El electrolito puede incluir cualquier material adecuado para el funcionamiento de una batería de iones metálicos, preferiblemente de iones de litio. Por ejemplo, el electrolito puede ser una solución no acuosa (por ejemplo, una solución electrolítica orgánica). El electrolito puede incluir uno o más disolventes no acuosos y una sal que se disuelve por lo menos parcialmente en el disolvente. Por ejemplo, el disolvente puede incluir un disolvente orgánico como, por ejemplo, carbonato de etileno (EC) y/u otros disolventes a base de carbonato, o butirato, o acetato, o mezclas de los mismos. El disolvente puede incluir LiPF_6 1 M disuelto en una mezcla de disolventes apróticos, como 1:1 en peso de una mezcla de carbonato de etileno y otros disolventes a base de carbonato o butirato o acetato. Las sales adecuadas para su uso en la invención incluyen LiPF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiTFSI , LiFSI , LiAlCl_4 , LiASF_6 , LiClO_4 , LiGaCl_4 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$, LiBOB (bis(oxalato) borato de litio), y LiDFOB (difluoro (oxalato) borato de litio). Los disolventes de baja viscosidad (por ejemplo disolventes orgánicos) adecuados para su uso en el electrolito pueden incluir, entre otros, carbonato de etilo y metilo (EMC), dioxlano (DOL), acetato de etilo (EA); acetato de propileno (PA); acetato de butilo (BA); butirato de metilo (MB); butirato de etilo (EB); carbonato de dimetilo (DMC); carbonato de dietilo (DEC); 1,2-dimetoxietano (DME); tetrahidrofurano (THF); acetato de metilo (MA); diglima (DGL); triglima; tetraglima; carbonatos cíclicos; ésteres cíclicos; amidas cíclicas; carbonato de propileno (PC); carbonato de metilpropilo (MPC); acetonitrilo; dimetilsulfóxido (DMS); dimetilformamida; dimetilacetamida; gammabutirolactona (GBL); y N-metilpirrolidinona (NMP); así como varias mezclas o combinaciones de los mismos.

El óxido mixto de niobio puede sintetizarse mediante técnicas cerámicas convencionales. Por ejemplo, puede elaborarse mediante una o varias de las técnicas de síntesis en estado sólido o de síntesis sol-gel. El óxido mixto de niobio puede sintetizarse además mediante una o varias de las técnicas alternativas usadas comúnmente, como síntesis hidrotérmica o hidrotérmica por microondas, síntesis solvotérmica o solvotérmica por microondas, síntesis por coprecipitación, síntesis por chispa o plasma de microondas, síntesis por combustión, electrohilado, pirólisis por pulverización, deposición química en fase de vapor, deposición en capa atómica y aleación mecánica.

El óxido mixto de niobio puede obtenerse mediante un método que comprende los pasos de: proporcionar uno o más materiales precursores; mezclar dichos materiales precursores para formar una mezcla de materiales precursores; y tratar térmicamente la mezcla de materiales precursores en un intervalo de temperatura de 400° C a 1350° C o de 800 a 1250° C, proporcionando de este modo el óxido mixto de niobio.

Para obtener un óxido mixto de niobio que comprenda un anión electronegativo adicional al oxígeno, el método puede comprender además los pasos de: mezclar el óxido mixto de niobio con un precursor que comprenda un anión electronegativo adicional para proporcionar una mezcla adicional de materiales precursores; y tratar térmicamente la mezcla adicional de materiales precursores en un intervalo de temperatura de 300 a 1200° C o de 800 a 1100° C opcionalmente en condiciones reductoras, proporcionando de este modo el óxido mixto de niobio que comprende un anión electronegativo adicional.

Por ejemplo, para obtener un óxido mixto de niobio que comprenda N, el método puede comprender además los pasos de: mezclar el óxido mixto de niobio con un precursor que comprenda N (por ejemplo melamina o urea) para proporcionar una mezcla adicional de material precursor; y tratar térmicamente la mezcla adicional de material precursor en un intervalo de temperatura de 300 a 1200° C en condiciones reductoras (por ejemplo bajo N_2), proporcionando de este modo el óxido mixto de niobio que comprende N.

Por ejemplo, para obtener un óxido mixto de niobio que comprenda F, el método puede comprender además los pasos de: mezclar el óxido mixto de niobio con un precursor que comprenda F (por ejemplo, fluoruro de polivinilideno o NH_4F) para proporcionar una mezcla adicional de material precursor; y tratar térmicamente la mezcla adicional de material precursor a un intervalo de temperatura de 300 a 1200° C en condiciones oxidantes (por ejemplo, en aire), proporcionando de este modo el óxido mixto de niobio que comprende F.

El método puede comprender el paso adicional de tratar térmicamente el óxido mixto de niobio en un intervalo de temperatura de 400 a 1350° C o de 800 a 1250° C en condiciones reductoras, induciendo de este modo vacantes de oxígeno en el óxido mixto de niobio.

Los materiales precursores para elaborar el óxido mixto de niobio pueden incluir uno o más óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sales metálicas o sales de amonio. Por ejemplo, los materiales precursores pueden incluir uno o más óxidos metálicos o sales metálicas de diferentes estados de oxidación y/o de diferente estructura cristalina. Los ejemplos de materiales precursores adecuados incluyen pero no se limitan a: Nb_2O_5 , $\text{Nb}(\text{OH})_5$, ácido niobio, NbO , oxalato de niobato de amonio, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, P_2O_5 , H_3PO_3 , Ta_2O_5 , WO_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , ZrO_2 , CuO , ZnO , Al_2O_3 , K_2O , KOH , CaO , GeO_2 , Ga_2O_3 , SnO_2 , CoO , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO , MnO_2 , NiO , Ni_2O_3 , H_3BO_3 , ZnO , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , H_3BO_3 , NiO , $\text{Mg}_5(\text{CO}_2)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y MgO . Los materiales precursores pueden no comprender un óxido metálico, o pueden comprender fuentes de iones distintas de los óxidos. Por ejemplo, los materiales precursores pueden comprender sales metálicas (por ejemplo, NO_3^- , SO_3^-) u otros compuestos (por ejemplo, oxalatos, carbonatos). Para la sustitución del anión oxígeno por otros aniones electronegativos, los precursores pueden incluir uno o más compuestos orgánicos, polímeros, sales inorgánicas, sales orgánicas, gases o sales de amonio; los ejemplos incluyen pero no se limitan a: melamina, NH_4HCO_3 , NH_3 , NH_4F , PVDF, PTFE, NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I , Br_2 , Cl_2 , I_2 , oxocloruro amida de amonio, y hexametilentetramina.

Cuando se desea elaborar un óxido mixto de niobio que contenga un catión de un estado de oxidación específico, puede seleccionarse un precursor que comprenda dicho catión en ese estado de oxidación. Por ejemplo, al elaborar un óxido mixto de niobio que contenga Mn^{2+} , puede usarse MnO como precursor. Al elaborar un óxido mixto de niobio que contenga Mn^{4+} , puede usarse MnO_2 como precursor.

Algunos o todos los materiales precursores pueden ser materiales particulados. Cuando son materiales particulados, preferiblemente tienen un diámetro de partícula D_{50} de menos de $20\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, por ejemplo de 10 nm a $20\text{ }\mu\text{m}$. Proporcionar materiales particulados con tal diámetro de partícula puede ayudar a promover un mezclado más profundo de los materiales precursores, dando como resultado de este modo una reacción en estado sólido más eficiente durante el paso de tratamiento térmico. Sin embargo, no es esencial que los materiales precursores tengan un tamaño de partícula inicial de $<20\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, ya que el tamaño de partícula de los uno o más materiales precursores puede reducirse mecánicamente durante el paso de mezclado de dichos materiales precursores para formar una mezcla de materiales precursores.

El paso de mezclado de los materiales precursores para formar una mezcla de materiales precursores y/o una mezcla adicional de materiales precursores puede realizarse mediante un proceso seleccionado entre: molienda planetaria de bolas en seco o en húmedo/solvatada, molienda de bolas rodante, molienda de bolas de alta energía, molienda de perlas, molienda de espigas, un paso de clasificación, molienda de alto cizallamiento, molienda por chorro de aire, molienda por chorro de vapor, mezclado planetario, mezclado homogéneo de polvos y/o molienda por impacto. La fuerza usada para el mezclado/molienda puede depender de la morfología de los materiales precursores. Por ejemplo, cuando algunos o todos los materiales precursores tienen tamaños de partícula más grandes (por ejemplo, un diámetro de partícula D_{50} de más de $20\text{ }\mu\text{m}$), la fuerza de molienda puede seleccionarse para reducir el diámetro de partícula de los materiales precursores de tal manera que el diámetro de partícula de la mezcla de materiales precursores se reduzca a $20\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro o menos. Cuando el diámetro de partícula de las partículas en la mezcla de materiales precursores es de $20\text{ }\mu\text{m}$ o menos, esto puede promover una reacción en estado sólido más eficiente de los materiales precursores en la mezcla de materiales precursores durante el paso de tratamiento térmico. La síntesis en estado sólido también puede llevarse a cabo en gránulos formados a alta presión ($> 10\text{ MPa}$) a partir de los polvos precursores.

El paso de tratamiento térmico de la mezcla de materiales precursores y/o de la mezcla adicional de materiales precursores puede realizarse durante un tiempo de 1 hora a 24 horas, más preferiblemente de 3 horas a 18 horas. Por ejemplo, el paso de tratamiento térmico puede realizarse durante 1 hora o más, 2 horas o más, 3 horas o más, 6 horas o más, o 12 horas o más. El paso de tratamiento térmico puede realizarse durante 24 horas o menos, 18 horas o menos, 16 horas o menos, o 12 horas o menos.

El paso de tratamiento térmico de la mezcla de materiales precursores puede realizarse en una atmósfera gaseosa, preferiblemente aire. Las atmósferas gaseosas adecuadas incluyen: aire, N_2 , Ar , He , CO_2 , CO , O_2 , H_2 , NH_3 y mezclas de los mismos. La atmósfera gaseosa puede ser una atmósfera reductora. Cuando se desee elaborar un material deficiente en oxígeno, preferiblemente el paso de tratamiento térmico de la mezcla de materiales precursores se realiza en una atmósfera inerte o reductora.

El paso de tratamiento térmico de la mezcla adicional de materiales precursores puede realizarse en condiciones reductoras. Las condiciones reductoras incluyen el calentamiento bajo gas inerte, como nitrógeno, helio o argón, o bajo una mezcla de gas inerte e hidrógeno, o al vacío. Preferiblemente, el paso de tratamiento térmico de la mezcla adicional de materiales precursores comprende el calentamiento bajo gas inerte.

El paso adicional de tratamiento térmico del óxido mixto de niobio y/o del óxido mixto de niobio que comprende aniones electronegativos adicionales, opcionalmente en condiciones reductoras, puede realizarse durante un tiempo de 0,5 horas a 24 horas, más preferiblemente de 2 horas a 18 horas. Por ejemplo, el paso de tratamiento térmico puede realizarse durante 0,5 horas o más, 1 hora o más, 3 horas o más, 6 horas o más, o 12 horas o más. El paso adicional de tratamiento térmico puede realizarse durante 24 horas o menos, 18 horas o menos, 16 horas o menos, o 12 horas o menos.

12 horas o menos. Las condiciones reductoras incluyen bajo un gas inerte como nitrógeno, helio, argón; o bajo una mezcla de un gas inerte e hidrógeno; o al vacío. Preferiblemente, el calentamiento en condiciones reductoras comprende el calentamiento bajo gas inerte.

En algunos métodos puede ser beneficioso realizar un tratamiento térmico en dos pasos. Por ejemplo, la mezcla de materiales precursores y/o la mezcla adicional de materiales precursores pueden calentarse a una primera temperatura durante un primer período de tiempo, seguido de un calentamiento a una segunda temperatura durante un segundo período de tiempo. Preferiblemente, la segunda temperatura es más alta que la primera temperatura. La realización de tal tratamiento térmico en dos fases puede contribuir a que la reacción en estado sólido forme la estructura cristalina deseada. Esto puede llevarse a cabo en secuencia o puede llevarse a cabo con un paso intermedio de remolienda.

El método puede incluir uno o más pasos postprocesamiento después de la formación del óxido mixto de niobio. En algunos casos, el método puede incluir un paso de postprocesamiento de tratamiento térmico del óxido mixto de niobio, denominado a veces "recocido". Este paso de tratamiento térmico postprocesamiento puede realizarse en una atmósfera gaseosa diferente de la del paso de tratamiento térmico de la mezcla de materiales precursores para formar la mezcla de óxido de niobio. El paso de tratamiento térmico postprocesamiento puede realizarse en una atmósfera gaseosa inerte o reductora. Dicho paso de tratamiento térmico postprocesamiento puede realizarse a temperaturas por encima de 500° C, por ejemplo a aproximadamente 900° C. La inclusión de un paso de tratamiento térmico postprocesamiento puede ser beneficioso para, por ejemplo, formar deficiencias o defectos en el óxido mixto de niobio, por ejemplo para inducir la deficiencia de oxígeno; o para llevar a cabo el intercambio de aniones en el óxido mixto de niobio formado, por ejemplo el intercambio de N por el anión O.

El método puede incluir un paso de molienda y/o clasificación del óxido mixto de niobio (por ejemplo, molienda por impacto, molienda por chorro, molienda por chorro de vapor, molienda de alta energía, molienda por alto cizallamiento, molienda por espigas, clasificación por aire, clasificación por ruedas, tamizado, separación ciclónica, molienda por perlas) para proporcionar un material con cualquiera de los parámetros de tamaño de partícula indicados anteriormente.

La invención proporciona un método para elaborar un electrodo, el método comprendiendo proporcionar un óxido mixto de niobio como se define en la presente; y depositar el óxido mixto de niobio sobre un colector de corriente, formando de este modo el electrodo. La provisión del óxido mixto de niobio puede incluir sintetizar el óxido mixto de niobio mediante los métodos proporcionados en la presente. El paso de depósito puede incluir formar una lechada del óxido mixto de niobio y un disolvente. La lechada puede comprender por lo menos otro componente seleccionado entre un aglutinante, un aditivo conductor, un material de electrodo activo diferente y mezclas de los mismos. La lechada puede depositarse sobre un colector de corriente y eliminarse el disolvente, formando de este modo una capa de electrodo sobre el colector de corriente. Pueden llevarse a cabo pasos adicionales, como tratamiento térmico para curar cualquier aglutinante y/o calandrado de la capa de electrodos, según sea apropiado. Por ejemplo, el disolvente puede eliminarse mediante secado, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100° C. El electrodo puede calandrarse hasta alcanzar una densidad de 2-3,5 o 2,6-2,9 g cm³. La capa de electrodo puede tener un espesor en el intervalo de 5 µm a 2 mm, preferiblemente de 5 µm a 1 mm, preferiblemente de 5 µm a 500 µm, preferiblemente de 5 µm a 200 µm, preferiblemente de 5 µm a 100 µm, preferiblemente de 5 µm a 50 µm.

Alternativamente, la lechada puede formarse en una película o estera autoportante que comprenda el óxido mixto de niobio, por ejemplo fundiendo la lechada en una plantilla de fundición adecuada, eliminando el disolvente y a continuación retirando la plantilla de fundición. La película o estera resultante tiene la forma de una masa cohesiva autoportante que puede unirse luego a un colector de corriente mediante métodos conocidos.

Ejemplos

Los óxidos mixtos de niobio se sintetizaron mediante una ruta en estado sólido. Se mezclaron y molieron cantidades adecuadas de Nb₂O₅ y materiales precursores, por ejemplo, usando un mortero y maja o un molino de impacto, para formar una mezcla homogénea de precursores. Las mezclas resultantes se trataron térmicamente en un crisol de alúmina a altas temperaturas (> 800° C) durante 6-12 h, usando una velocidad de calentamiento de entre 5 y 10°/min. El proceso se repitió hasta que se observó la fase única deseada (estructura de bloques Wadsley-Roth de 4×4) en el patrón de difracción de rayos X. Específicamente, se mezclaron y molieron cantidades estequiométricas de materiales precursores (Nb₂O₅, Li₂CO₃, Na₂CO₃, H₃BO₃, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, NiO y Mg₅(CO₂)₄(OH)₂·5H₂O) a mano durante 15 minutos en un mortero y maja (aprox. 5g) o usando un molino de impacto a 20.000 rpm durante 4 minutos (aprox. 50 g). Los polvos resultantes se colocaron en un crisol de alúmina y se trataron térmicamente en un horno de mufla en aire a T₁ = 875-1150° C, opcionalmente 900-1150° C, durante 6-12 h. Para todos los pasos de calentamiento se usó una velocidad de calentamiento de 5° C/min. Opcionalmente, se llevó a cabo un paso adicional de molienda y tratamiento térmico T₂ para mejorar la pureza de fase. Después de esto, se utilizó un último paso de molienda con mortero y maja o molino de impacto para la desaglomeración. Las composiciones y los parámetros de síntesis se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Resumen de los materiales sintetizados

Muestra	Composición	T ₁ (°C.; h)	T ₂ (°C.; h)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
1	Li ₅ Nb ₉₉ O ₂₅₀	1150; 6 h	1150; 6 h	4.1	5.9	9.1
2	Na ₅ Nb ₉₉ O ₂₅₀	900; 12 h	925; 6 h	0.9	6.4	48.2
3	B ₂ Nb ₉₈ O ₂₄₈	900; 12 h	925; 6 h	0.2	3.5	7.9
4	Li ₄ Cr ₂ Nb ₉₈ O ₂₅₀	1150; 6 h	1150; 6 h	5.2	11.5	78.2
5	Li ₄ Al ₂ Nb ₉₈ O ₂₅₀	1125; 6 h	1150; 6 h	3.5	5.8	9.2
6	Li ₄ Fe ₂ Nb ₉₈ O ₂₅₀	900; 12 h	1125; 6 h	3.1	5.2	8.6
7	Na ₂ Li ₂ Fe ₂ Nb ₉₈ O ₂₅₀	900; 12 h	1125; 6 h	3.1	5.6	9.3
8	Na ₄ Cr ₂ Nb ₉₈ O ₂₅₀	900; 12 h	1100; 6 h	0.2	3.2	6.9
9	Na ₄ Fe ₂ Nb ₉₈ O ₂₅₀	900; 12 h	1100; 6 h	0.2	3.3	7.6
10	Na ₄ Ti ₄ Nb ₉₆ O ₂₅₀	900; 12 h	1100; 6 h	3.0	5.3	8.6
11	Li ₄ Ti ₄ Nb ₉₆ O ₂₅₀	900; 12 h	1125; 6 h	2.7	5.1	8.5
12	Li ₂ Na ₂ Ti ₄ Nb ₉₈ O ₂₅₀	900; 12 h	1125; 6 h	2.3	5.3	9.2
13	(Li _{3.75} Na _{0.25})NaNb ₉₉ O ₂₅₀	900; 12 h	1100; 6 h	2.9	5.0	8.1
14	Na ₄ Mg _{1.33} Nb _{98.67} O ₂₅₀	900; 12 h	1070; 6 h	1.5	4.3	7.6
15	B _{1.54} Nb _{98.46} O _{248.46}	825; 12 h		0.2	3.7	9.8
16	B ₂ Ti _{0.5} W _{0.5} Nb ₉₇ O ₂₄₈	900; 12 h		0.2	3.9	11.4
17	B ₂ Ti _{0.5} Mo _{0.5} Nb ₉₇ O ₂₄₈	900; 12 h		0.2	3.6	8.3
18	Nb _{98.2} P _{1.8} O ₂₅₀	925; 6 h		0.6	5.5	44.0
19	Nb _{96.4} P _{3.6} O ₂₅₀	925; 6 h		0.2	4.5	20.9
20	Nb _{97.3} P _{2.7} O ₂₅₀	925; 6 h		0.2	5.1	36.3
21	Nb _{96.4} P _{1.8} B _{1.80} O _{248.2}	875; 6 h		0.3	6.1	17.9
22	Nb _{98.2} P _{1.4} B _{0.4} O _{249.6}	925; 6 h		0.3	4.5	8.4
23	Nb _{94.6} Ti _{1.8} W _{1.8} P _{1.8} O ₂₅₀	925; 6 h		0.2	3.8	10.3
24	Nb _{96.4} W _{2.4} B _{1.2} O ₂₅₀	925; 6 h		0.2	3.6	10.1

Caracterización de materiales

La pureza de fase de las muestras se analizó usando un difractómetro de rayos X de polvo Rigaku Miniflex en el intervalo 2θ (10-70°) a una velocidad de barrido de 1°/min, o un difractómetro de polvo Bruker D8 en el intervalo 2θ 10-50 o 10-60° (tamaño de paso 0,0189°, tiempo por paso 0,42 s).

Las Figuras. 1 y 3 muestran los patrones de difracción XRD medidos para muestras seleccionadas. La Figura 2 muestra micrografías TEM que muestran la estructura altamente cristalina alcanzada. La Tabla 2 proporciona los parámetros de celdas unitarias derivados del refinamiento de Pawley sobre la base de la estructura de *N*-Nb₂O₅.

Tabla 2: Resumen de los parámetros de celdas unitarias para las muestras calculados a partir de un refinamiento de Pawley dentro del software Topas.

Muestra	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	Vol [Å ³]	χ ²
Referencia de N-Nb ₂ O ₅	28.51	3.830	17.48	120.80		
1	28.528	3.827	17.570	125.03	1570.87	1.9
3	28.538	3.824	17.561	125.07	1568.40	2.0
4	28.535	3.832	17.573	125.13	1571.63	1.8
5	28.499	3.826	17.571	125.22	1565.29	1.7

(continuación)

Muestra	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	Vol [Å ³]	χ^2
Referencia de N-Nb ₂ O ₅	28.51	3.830	17.48	120.80		
6	28.492	3.823	17.558	125.06	1565.35	2.0
7	28.512	3.827	17.544	124.97	1568.88	1.7
11	28.603	3.843	17.591	124.94	1584.98	3.1
12	28.616	3.844	17.592	124.92	1586.78	3.3
14	28.550	3.831	17.598	125.213	1572.78	2.0

Caracterización electroquímica

La velocidad de carga de las celdas de iones de litio se expresa habitualmente como "velocidad C". Una velocidad de carga de 1C significa una corriente de carga tal que la celda se carga completamente en 1 h, una carga 10C significa que la batería se carga completamente en 1/10 de hora (6 minutos). La velocidad C se define en la presente a partir de la capacidad reversible observada del ánodo dentro de los límites de voltaje aplicados en su segundo ciclo de deslitiación, es decir, para un ánodo que presenta una capacidad de 1,0 mAh cm⁻² dentro de los límites de voltaje de 1,1-3,0 V, una velocidad 1C corresponde a una densidad de corriente aplicada de 1,0 mA cm⁻². En un material típico como el descrito en la presente, esto corresponde a ~185 mA/g de material activo.

Para el análisis se realizaron pruebas electroquímicas en pilas de media moneda (tamaño CR2032). En las pruebas de media moneda, el material activo se prueba en un electrodo frente a un electrodo metálico de Li para evaluar su rendimiento fundamental. En los ejemplos siguientes, la composición del material activo que se iba a probar se combinó con N-metilpirrolidona (NMP), negro de humo (Super P) que actúa como aditivo conductor, y aglutinante de poli(vinilfluoruro) (PVDF) y se mezclaron para formar una lechada usando un mezclador planetario centrífugo a escala de laboratorio. La composición no NMP de las lechadas era del 92% en peso de material activo, 5% en peso de aditivo conductor y 3% en peso de aglutinante. La lechada se recubrió sobre un colector de corriente de lámina de Al hasta la carga deseada de 50-100 g m⁻² mediante recubrimiento con rasqueta y se secó por calentamiento. A continuación, los electrodos se calandraron a una densidad de 2,6-2,9 g cm⁻³ a 80° C para alcanzar las porosidades objetivo del 35-47%. Los electrodos se perforaron al tamaño deseado y se combinaron con un separador (PP/PE poroso Celgard), metal de Li y electrolito (1,3 M LiPF₆ en EC/DEC) dentro de una carcasa de acero para pilas de moneda y sellada a presión. A continuación, se realizaron ciclos a 25° C a velocidades de corriente bajas (C/10) durante 2 ciclos completos de litación y deslitiación entre 1,1-3,0 V. Posteriormente, se comprobó el rendimiento de las celdas a densidades de corriente crecientes. Durante estas pruebas, las celdas se sometieron a ciclos asimétricos a 25° C, con una litación lenta (C/5) seguida de velocidades de deslitiación crecientes (por ejemplo, 1C, 5C, 10C) para proporcionar la retención de capacidad.

Los datos se han promediado a partir de 3 a 5 celdas preparadas a partir del mismo recubrimiento de electrodo, y el error mostrado a partir de la desviación estándar. Por consiguiente, los datos representan un estudio robusto que muestra las mejoras logradas por los materiales de acuerdo con la invención en comparación con materiales anteriores. Estos datos se muestran en las Tablas 3 y 4. En la Figura 4 se muestran las curvas de voltaje frente al estado de carga/descarga de las muestras 1 y 18.

Los recubrimientos homogéneos y lisos de las láminas colectoras de corriente tanto de Cu como de Al, los recubrimientos no teniendo defectos visibles ni agregados, también pueden prepararse como se ha indicado anteriormente para estas muestras con un mezclador planetario centrífugo hasta una composición del 94% en peso de material activo, 4% en peso de aditivo conductor y 2% en peso de aglutinante. Pueden prepararse tanto con sistemas aglutinantes a base de PVDF (es decir, a base de NMP) como a base de CMC:SBR (es decir, a base de agua). Los recubrimientos pueden calandrarse a 80° C para el PVDF y a 50° C para el CMC:SBR hasta alcanzar porosidades del 35-40% con cargas de 1,0 a 5,0 mAh cm⁻². Esto es importante para demostrar la viabilidad de estos materiales en aplicaciones tanto de alta energía como de alta potencia, con un alto contenido de material activo.

Tabla 3: Rendimiento de los electrodos a C/10 durante 2 ciclos completos de litación y deslitación entre 1,1-3,0 V

Muestra	Composición	Capacidad específica de deslitación 2º Ciclo C/10 [mAh/g]
1	$\text{Li}_5\text{Nb}_{99}\text{O}_{250}$	184 ± 5
2	$\text{Na}_5\text{Nb}_{99}\text{O}_{250}$	197 ± 2
3	$\text{B}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{248}$	211 ± 6
4	$\text{Li}_4\text{Cr}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	185 ± 2
5	$\text{Li}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	183 ± 3
6	$\text{Li}_4\text{Fe}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	166 ± 6
7	$\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	196 ± 2
8	$\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	197 ± 4
9	$\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	202 ± 3
10	$\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{96}\text{O}_{250}$	190 ± 2
11	$\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{96}\text{O}_{250}$	189 ± 3
12	$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	190 ± 2
13	$(\text{Li}_{3.75}\text{Na}_{0.25})\text{NaNb}_{99}\text{O}_{250}$	198 ± 3
14	$\text{Na}_4\text{Mg}_{1.33}\text{Nb}_{98.67}\text{O}_{250}$	191 ± 3
15	$\text{B}_{1.54}\text{Nb}_{98.46}\text{O}_{248.46}$	215 ± 3
16	$\text{B}_2\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Nb}_{97}\text{O}_{248}$	217 ± 6
17	$\text{B}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Nb}_{97}\text{O}_{248}$	230 ± 5
18	$\text{Nb}_{98.2}\text{P}_{1.8}\text{O}_{250}$	228 ± 4
19	$\text{Nb}_{96.4}\text{P}_{3.6}\text{O}_{250}$	227 ± 2
20	$\text{Nb}_{97.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{250}$	221 ± 6
21	$\text{Nb}_{96.4}\text{P}_{1.8}\text{B}_{1.8}\text{O}_{248.2}$	208 ± 3
22	$\text{Nb}_{98.2}\text{P}_{1.4}\text{B}_{0.4}\text{O}_{249.6}$	216 ± 3
23	$\text{Nb}_{94.6}\text{Ti}_{1.8}\text{W}_{1.8}\text{P}_{1.8}\text{O}_{250}$	209 ± 2
24	$\text{Nb}_{96.4}\text{W}_{2.4}\text{B}_{1.2}\text{O}_{250}$	213 ± 2

Tabla 4: Rendimiento de los electrodos a densidades de corriente crecientes

Muestra	Composición	Capacidad específica de deslitación 0.5C [mAh/g]	Capacidad específica de deslitación 1C [mAh/g]	Capacidad específica de deslitación 5C [mAh/g]	Capacidad específica de deslitación 10C [mAh/g]
1	$\text{Li}_5\text{Nb}_{99}\text{O}_{250}$	172 ± 2	174 ± 4	174 ± 3	172 ± 1
2	$\text{Na}_5\text{Nb}_{99}\text{O}_{250}$	186 ± 2	178 ± 1	145 ± 3	113 ± 4
3	$\text{B}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{248}$	206 ± 1	204 ± 1	200 ± 3	190 ± 8
4	$\text{Li}_4\text{Cr}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	173 ± 4	173 ± 1	170 ± 1	169 ± 1
5	$\text{Li}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	174 ± 3	174 ± 3	173 ± 3	173 ± 3
6	$\text{Li}_4\text{Fe}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	158 ± 3	158 ± 4	157 ± 6	158 ± 7
7	$\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	177 ± 1	175 ± 2	172 ± 2	169 ± 2
8	$\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	195 ± 1	195 ± 1	189 ± 2	183 ± 7
9	$\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_{250}$	194 ± 1	192 ± 1	190 ± 1	186 ± 2

(continuación)

Muestra	Composición	Capacidad específica de deslitación 0.5C [mAh/g]	Capacidad específica de deslitación 1C [mAh/g]	Capacidad específica de deslitación 5C [mAh/g]	Capacidad específica de deslitación 10C [mAh/g]
10	$\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{96}\text{O}_{250}$	176 ± 8	178 ± 2	177 ± 1	173 ± 3
11	$\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{Nb}_{96}\text{O}_{250}$	179 ± 3	180 ± 3	181 ± 4	175 ± 4
12	$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_{96}\text{O}_{250}$	181 ± 2	180 ± 1	176 ± 1	172 ± 3
13	$(\text{Li}_{3.75}\text{Na}_{0.25})\text{NaNb}_{99}\text{O}_{250}$	186 ± 1	185 ± 1	184 ± 2	183 ± 1
14	$\text{Na}_4\text{Mg}_{1.33}\text{Nb}_{98.67}\text{O}_{250}$	188 ± 3	188 ± 3	185 ± 5	181 ± 7
15	$\text{B}_{1.5}\text{Nb}_{98}\text{O}_{247.25}$	207 ± 2	207 ± 3	204 ± 3	197 ± 4
16	$\text{B}_2\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Nb}_{97}\text{O}_{246.5}$	209 ± 3	208 ± 2	201 ± 4	192 ± 6
17	$\text{B}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Nb}_{97}\text{O}_{246.5}$	218 ± 1	215 ± 1	207 ± 2	195 ± 5
18	$\text{Nb}_{98.2}\text{P}_{1.8}\text{O}_{250}$	217 ± 7	214 ± 6	204 ± 4	193 ± 4
19	$\text{Nb}_{96.4}\text{P}_{3.6}\text{O}_{250}$	211 ± 2	210 ± 2	192 ± 2	169 ± 6
20	$\text{Nb}_{97.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{250}$	210 ± 6	210 ± 8	198 ± 4	185 ± 1
21	$\text{Nb}_{96.4}\text{P}_{1.8}\text{B}_{1.8}\text{O}_{248.2}$	203 ± 2	201 ± 2	198 ± 2	191 ± 1
22	$\text{Nb}_{98.2}\text{P}_{1.4}\text{B}_{0.4}\text{O}_{249.6}$	206 ± 3	204 ± 2	188 ± 2	154 ± 7
23	$\text{Nb}_{94.6}\text{Ti}_{1.8}\text{W}_{1.8}\text{P}_{1.8}\text{O}_{250}$	205 ± 1	202 ± 1	192 ± 1	185 ± 2
24	$\text{Nb}_{96.4}\text{W}_{2.4}\text{B}_{1.2}\text{O}_{250}$	203 ± 5	202 ± 4	198 ± 3	192 ± 4

Análisis

Se descubrió que los óxidos mixtos de niobio de acuerdo con la invención mostraban propiedades notables a velocidades altas de deslitación de, por ejemplo, 5C y 10C. En particular, en algunos casos, la capacidad específica a velocidades más bajas se mantiene en gran medida a velocidades altas, por ejemplo, con la capacidad a 10C siendo del 97,7% o mayor de la capacidad a 0,5C; una retención de capacidad excepcionalmente alta. Estos resultados son importantes para demostrar las ventajas de los óxidos mixtos de niobio de la invención para su uso en baterías de alta potencia diseñadas para carga/descarga rápida.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo que comprende un óxido mixto de niobio como material de electrodo activo, en donde el electrodo tiene la forma de una composición de electrodo en contacto eléctrico con un colector de corriente, donde la composición de electrodo comprende el óxido mixto de niobio, en donde el óxido mixto de niobio tiene la fórmula $M^I_{x-u}M^V_{x(5-y)}M^V_zNb_{100-(x/(5-y))-z}O_{250-u/2}$, en donde:

M^I es un catión que tiene un estado de oxidación de 1, en donde M^I se selecciona entre Li, Na, K y mezclas de los mismos;

M^V es un catión que tiene un estado de oxidación medio de y, en donde M^V se selecciona entre Li, Na, K, Cu, Zn, Mg, Ca, Ni, Fe, Mn, Co, Cr, V, Al, B, Ga, Sc, Y, In, La, Yb, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, Si, P, Ta, W, Mo y mezclas de los mismos;

M^V es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 5, en donde M^V se selecciona entre Mn, Fe, Al, Ga, Y, In, La, Yb, Cu, Zn, Mg, Ni, Co, Ca, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, Si, V, P, Ta, W, Mo, Cr, y mezclas de los mismos;

$$\begin{aligned} 1 &\leq y \leq 4; \\ 0,5 &\leq x \leq 6; \\ 0 &\leq z \leq 10; \\ 0 &\leq u \leq 5; \\ x &> u. \end{aligned}$$

2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde:

- (i) y es 1, 2, 3, o 4; o
- (ii) y es $2 \leq y \leq 4$; o
- (iii) y es 2, 3 o 4.

3. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde todos los cationes que forman M^V tienen el mismo estado de oxidación.

4. El electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el óxido mixto de niobio tiene la fórmula:

(i) $M^I_{x-u}N^{I'}_{x/4}M^V_zNb_{100-x/4-z}O_{250-u/2}$, en donde:

$N^{I'}$ es un catión que tiene un estado de oxidación de 1;

(ii) $M^I_{x-u}M^{II}_{x/3}M^V_zNb_{100-x/3-z}O_{250-u/2}$, en donde:

M^{II} es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 2, opcionalmente en donde todos los cationes que forman M^{II} tienen un estado de oxidación de 2; o

(iii) $M^I_{x-u}M^{III}_{x/2}M^V_zNb_{100-x/2-z}O_{250-u/2}$, en donde:

M^{III} es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 3, opcionalmente en donde todos los cationes que forman M^{III} tienen un estado de oxidación de 3; o

(iv) $M^I_{x-u}M^{IV}_xM^V_zNb_{100-x-z}O_{250-u/2}$, en donde:

M^{IV} es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 4, opcionalmente en donde todos los cationes que forman M^{IV} tienen un estado de oxidación de 4.

5. El electrodo de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde:

- (i) x es 1, 2, 3, 4, 5, o 6; o.
- (ii) x es $2 \leq x \leq 5$; o
- (iii) x = 4.

6. El electrodo de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde:

- (i) $0 \leq u \leq 3$; o
- (ii) $0,01 \leq u \leq 2$; o
- (ii) u = 0.

7. El electrodo de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde $x \geq u + 1$.

8. El electrodo de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde:

- (i) el óxido mixto de niobio sólo contiene Li si hay otro catión distinto de Li y Nb, o
- (ii) M^V no contiene Li; o
- (iii) el óxido mixto de niobio no contiene Li.

9. Un electrodo que comprende un óxido mixto de niobio como material de electrodo activo, en donde el óxido mixto de niobio tiene la fórmula $BaM^v_zNb_{100-a-z}O_{250-a}$, en donde

M^v es un catión que tiene un estado de oxidación medio de 5, en donde M^v se selecciona entre Mn, Fe, Al, Ga, Y, In, La, Yb, Cu, Zn, Mg, Ni, Co, Ca, Ce, Zr, Ti, Sn, Ge, Si, V, P, Ta, W, Mo, Cr, y mezclas de los mismos;

$$0 \leq z \leq 10;$$

$$0 < a \leq 8.$$

10. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 9, en donde:

- (i) $1 \leq a \leq 5$; o
- (ii) $1,5 \leq a \leq 3$; o
- (iii) $a = 2$.

11. El electrodo de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde todos los cationes que forman M^v tienen un estado de oxidación 5.

12. El electrodo de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde:

- (i) $0 \leq z \leq 5$; y/o
- (ii) $z > 0$; o
- (iii) $z = 0$.

13. Un electrodo que comprende un óxido mixto de niobio como material de electrodo activo, en donde el óxido mixto de niobio tiene la fórmula $M_bNb_{100-b}O_{250-2,5b+bc}$, en donde

M es un catión seleccionado entre P, B, W, Mo, V, Ti, Si y mezclas de los mismos;
 c es la mitad del estado de oxidación medio de M ;

$$1,5 \leq c \leq 3;$$

y

$$0,5 < b \leq 6.$$

opcionalmente, en donde el pico más intenso entre $18,15 - 18,65^\circ 2\theta$ tiene una anchura completa media máxima de $> 0,2$ en el patrón de difracción de rayos X del material con una fuente de $CuK\alpha$, además, opcionalmente, en donde la anchura completa media máxima es de $> 0,4$, $> 0,6$, y/o $< 0,9$.

14. El electrodo de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde los cationes están parcialmente sustituidos por cationes de diferente estado de oxidación, opcionalmente en donde hasta un 20% en átomos de los cationes están sustituidos por cationes de diferente estado de oxidación; y/o los aniones oxígeno están parcialmente sustituidos por un anión electronegativo alternativo como F, Cl, Br, S, Se, N, y mezclas de los mismos, opcionalmente en donde hasta un 10% en átomos de los aniones oxígeno han sido parcialmente sustituidos por un anión electronegativo alternativo.

15. El electrodo de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el óxido mixto de niobio tiene (i) un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de $0,1-100 \mu m$, o $0,5-50 \mu m$, o $1-20 \mu m$; y/o (ii) un área superficial BET en el intervalo de $0,1-100 m^2/g$, o $0,2-50 m^2/g$, o $0,5-20 m^2/g$.

16. El electrodo de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde:

- (i) el óxido mixto de niobio tiene una estructura de bloques de Wadsley-Roth que comprende bloques octaédricos de 4×4 ; y/o
- (ii) el óxido mixto de niobio tiene una estructura cristalina monoclinica; opcionalmente, en donde el óxido mixto de niobio tiene parámetros de celda unitaria $a = 25,7-31,4 \text{ \AA}$, $b = 3,4-4,2 \text{ \AA}$, $c = 15,8-19,3 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 112,6-137,6^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; y/o
- (iii) la estructura cristalina del óxido mixto de niobio corresponde a la estructura cristalina del $N-Nb_2O_5$.

17. Una batería de iones metálicos que comprende el electrodo de cualquiera de las reivindicaciones 1-16, opcionalmente en donde la batería de iones metálicos es una batería de iones de litio y el electrodo forma el ánodo, y/o es una batería de iones de litio que tiene una capacidad específica de material activo de ánodo reversible de más de 180 mAh/g a 20 mA/g , en donde la batería puede cargarse y descargarse a densidades de corriente con respecto al material activo del ánodo de 200 mA/g o más, o 1000 mA/g o más, o 2000 mA/g o más, o 4000 mA/g o más, a la vez que conserva más del 70% de la capacidad inicial de la celda a 20 mA/g .

18. Un dispositivo electroquímico que comprende un ánodo, un cátodo, y un electrolito dispuesto entre el ánodo y el

cátodo, en donde el ánodo comprende un óxido mixto de niobio como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como un material de ánodo activo, en donde el dispositivo tiene una proporción N/P > 1, en donde N / P se define como:

$$5 \quad \frac{\text{carga de área (mgcm}^{-2}\text{)}(\text{ánodo}) \times \text{fracción activa (\% en peso)}(\text{ánodo}) \times \text{primera capacidad de litación(mAhg}^{-1}\text{)}(\text{ánodo})}{\text{carga de área mgcm}^{-2}\text{)}(\text{cátodo}) \times \text{fracción activa (\% en pes)}(\text{cátodo}) \times \text{primera capacidad de deslitiación (mAhg}^{-1}\text{)}(\text{cátodo})}$$

en donde:

- 10 carga de área (mgcm⁻²) es la carga seca de la composición del electrodo, sin tener en cuenta el colector de corriente;
 fracción activa (% en peso) es el porcentaje de la composición seca del electrodo que es material activo;
 la primera capacidad de litación/deslitiación (mAhg⁻¹) es la capacidad específica a C/10 a 25° C para el primer
 15 ciclo de litación para el ánodo o el primer ciclo de deslitiación para el cátodo medido en una semicelda equivalente con un contraelectrodo de Li-metal.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

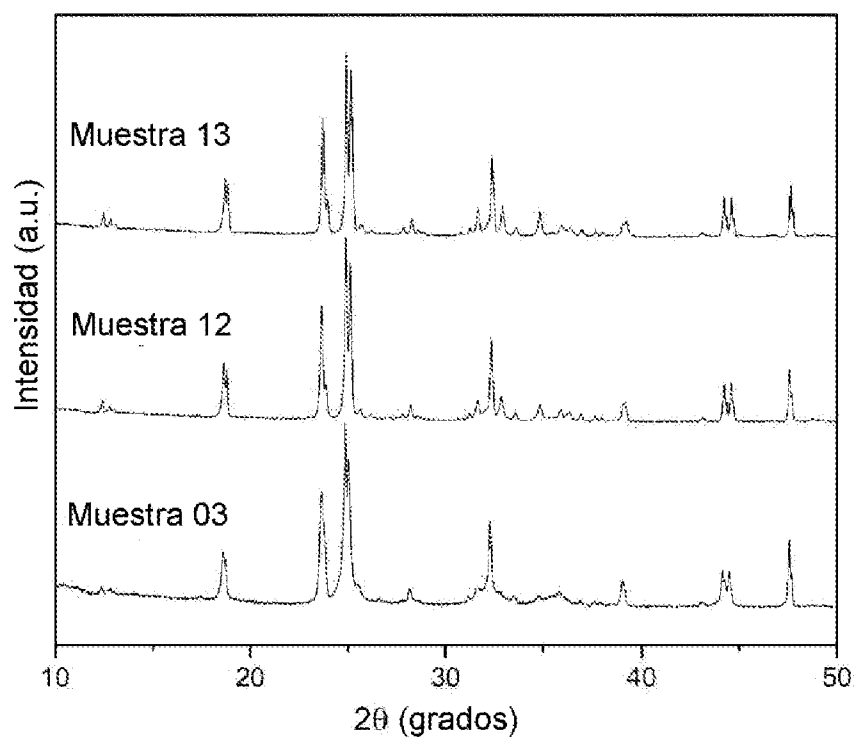


Fig. 2

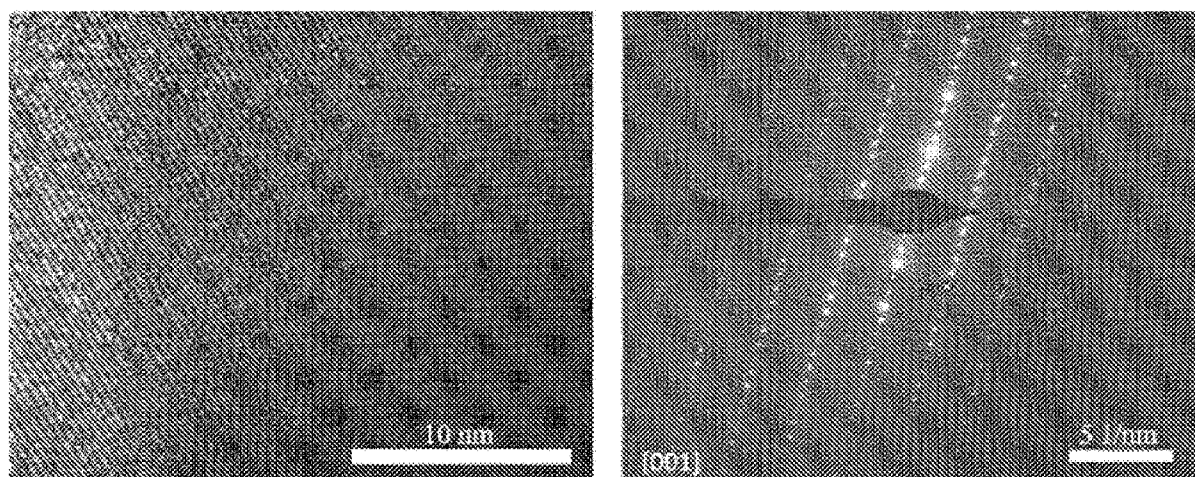


Fig. 3

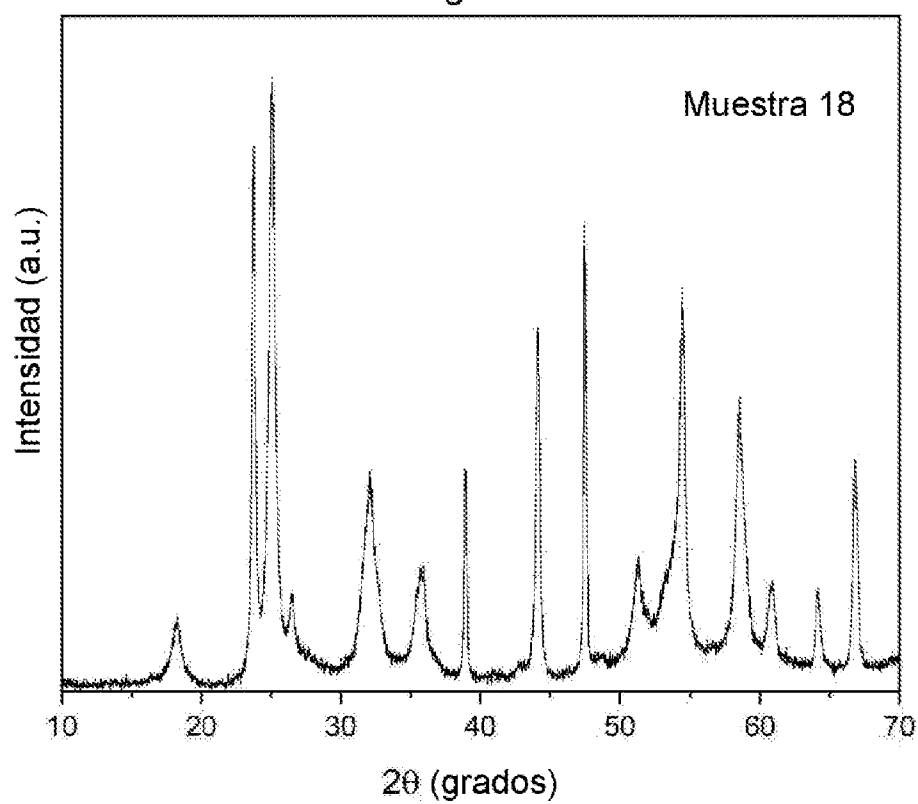


Fig. 4

